

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 69—102	15 obr.	— tab.	16 při.	Praha 1989 ISSN 7036-5300
--------------------	-------------------------------	----------------	------------	-----------	------------	------------------------------

Stanovení malých množství plynů a těkavých komponent kaustobiolitů v geochemii a hornictví

Determination of small quantities of gases and volatile components of caustobioliths in geochemistry and mining

Alois Dubanský¹

Předloženo 6. února 1987

*Caustobioliths
Gas chromatography
Geochemistry
Mining*

Dubanský, A. (1989): Stanovení malých množství plynů a těkavých komponent kaustobiolitů v geochemii a hornictví. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 69—102. Praha.

V ý t a h: V článku jsou popsány vyvinuté laboratorní metody a příslušná přístrojová technika pro stanovení malých množství plynů a těkavých pyrolýzních produktů kaustobiolitů, izolovaných z minerálů a hornin. Původní konstrukce pyrolyzérů, měřicích systémů, náпустních a přečerpávacích zařízení pro plyny jsou určeny pro laboratorní analytické účely. Kombinací volumetrického stanovení a plynově chromatografických rozborů byly vyvinuty postupy vhodné pro stanovení množství a složení plyných směsí v geochemii, hornictví, geochronologii a v dalších oborech. Práce je doplněna fotografiemi aparatur a matematickým zhodnocením objemového stanovení plynů z hlediska citlivosti a přesnosti metody.

¹ Ústav geologie a geotechniky ČSAV, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

Speciální zařízení pro plynově chromatografické stanovení těkavých organických komponent a dalších plynů

Bylo vyvinuto několik zařízení pro stanovení plynů a těkavých organických látek v minerálech a horninách pyrolýzní plynovou chromatografií. Autor se zaměřil hlavně na konstrukce pyrolýzních systémů, vhodných k určení stopových obsahů bitumenů v granitoidech, silicitických horninách a dalších silikátových materiálech. Pracovní postupy a při-

slušná přístrojová technika byly patentovány doma i v zahraničí (Dubanský, 1964a, 1966b, 1967a, 1967b, 1969, 1972, 1973, 1976, 1980, 1982a,b, 1984, Dubanský - Brůha, 1984, Dubanský - Gottstein, 1966a,b, Dubanský - Hodek, 1965a,b, Dubanský - Zamarský, 1985).

Předkládaná práce uvádí přehled nově vyvinutých metod, ověřených dlouholetou praxí. Autor rozděluje metody a laboratorní zařízení do dvou skupin:

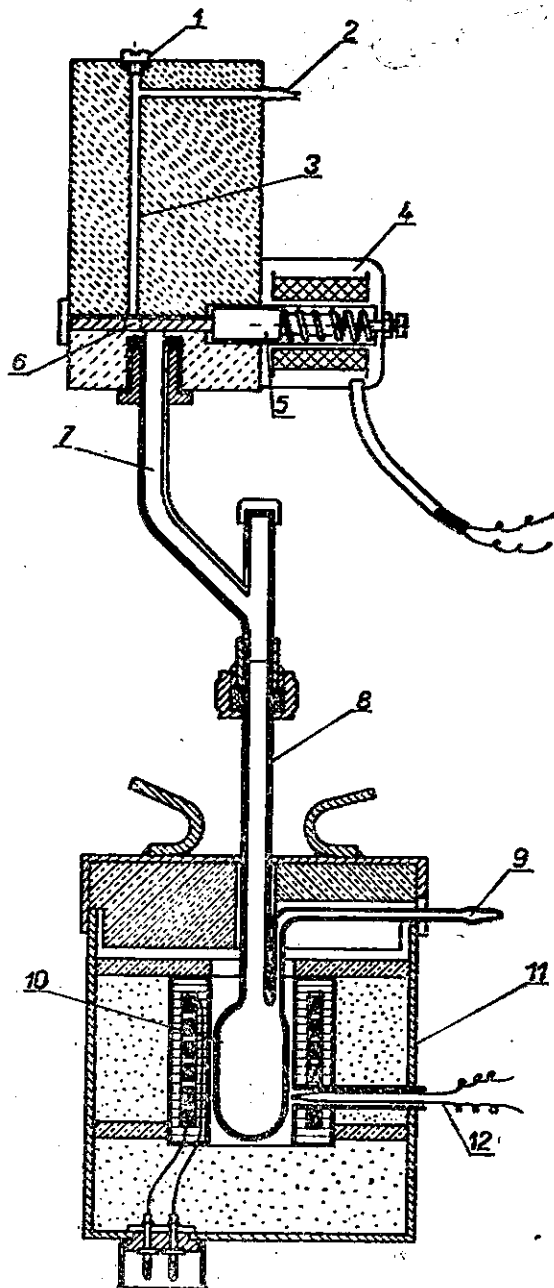
1. stanovení minoritních až ultrastopových obsahů kaustobiolitů,
2. analýza materiálů, kde kaustobiolity tvoří jednu z hlavních složek (např. uhlí) nebo svým obsahem převyšují alespoň desetiny procent.

1. Stanovení minoritních až ultrastopových množství kaustobiolitů

Množství detekovaných produktů pyrolýzy kaustobiolitů — převážně uhlovodíků a jejich kyslíkatých, sirných, dusíkatých, případně halogenových derivátů — ovlivňuje konstrukci pyrolyzérů. I vysoká účinnost plynově chromatografických detektorů často nestačí, je-li třeba pro geochemické účely určit koncentrace organických látek běžnou technikou užívanou v technologii paliv a v organické chemii. Jestliže konstrukce pyrolyzérů v analytické chemii počítají s navážkami v miligramech a gramech, pak pro stanovení stopových reliktních paleobiosféry v horninách se pro jedno stanovení vyžadují vzorky o hmotnosti desítek gramů. Zvýšením hmotnosti navážky se zvýší i množství detekovaných látek.

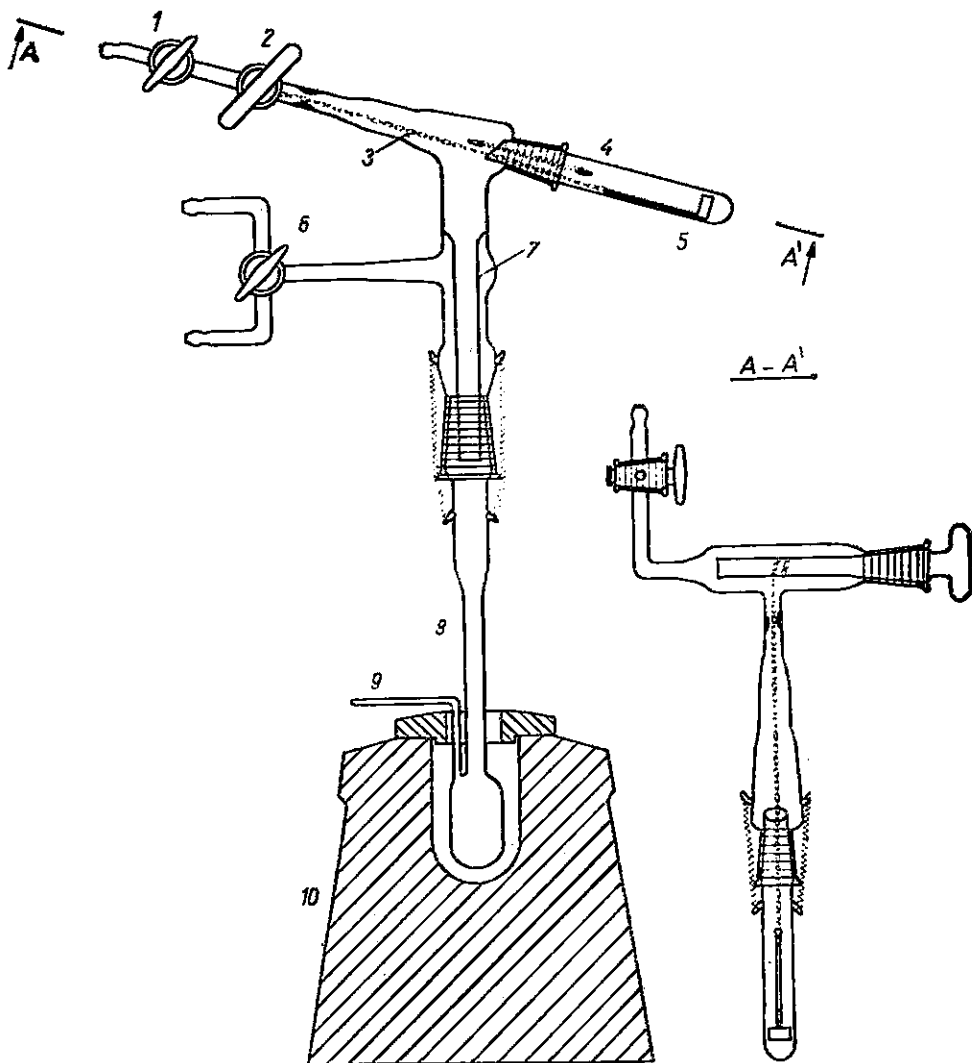
Při posuzování geneze granitoidních hornin, kde je třeba např. dokázat magmatický, anatektický či jiný původ, setkáváme se s případy stanovení obsahů bituminózních látek v koncentracích 10^{-4} až 10^{-7} % i méně. Stanovení ultrastopových organických látek je významné i v dalších oborech, které se zabývají základními otázkami vzniku života, např. biokosmologie. Plynová chromatografie patří, vedle hmotnostní a infračervené spektrometrie, mezi nejcitlivější metody, jakých je možno použít při stanovení organických látek v meteoritech (např. obsahy různých mastných kyselin, uhlovodíků hlavně aromatických, porfirinů aj. v koncentracích až 10^{-8} nebo 10^{-9} %).

Dále popisovaný postup nachází také uplatnění v úpravnictví a dalších průmyslových oborech; např. při sledování průběhu flotace je možno stanovit i velmi malá množství sorbovaných (použitých) reagensů (pěniče, sběrače, depresory apod.) na minerálních zrnech. Také pro stopové obsahy nečistot v hutních materiálech, sklech, grafitu apod. jsou



1. Schéma pyrolyzéro komorového typu s cínovou lázní a automatickým podavačem
- 1 — uzávěr kanálku zásobníku, 2 — trubice pro vstup nosného plynu, 3 — zásobník (kanálek) pro Sn-kelímky se vzorkem, 4 — elektromagnetický podavač (připojuje se k časovému spínači), 5 — cívka podavače, 6 — táhlo podavače, 7 — kanálek (spojovací koleno), 8 — přívodní trubice pyrolyzéro (hotoví se z křemenného skla), 9 — kapilární odvodní trubice pro nosný plyn s plynnými pyrolyzními produkty, 10 — komora pyrolyzéro s cínovou lázní, 11 — elektrická odporová píčka, 12 — termočlánek

vhodná dále uváděná pyrolyzní zařízení. Jsou jednoduchá, finančně nenáročná a jejich obsluha nevyžaduje vysokou odbornost. Pyrolyzéry pracují běžně s navážkami 2 až 30 g, výjimečně do 70 g i více. Volba



2. Schéma pyrolyzáru komorového typu s cínovou lázní a jednoduchým zvedačem kelímků

1 — kohout pro evakuaci, 2 — včetně s hmatníkem pro posuv řetízku nosiče kelímku se vzorkem, 3 — řetízek nosiče, 4 — nádobka se zábrusem pro vkládání vzorku, 5 — nosič kelímku se vzorkem, 6 — trojcestný kohout pro přívod nosného plynu (nebo ovzdušnění aparatury), 7 — vodící trubice pro průchod padajícího kelímku se vzorkem, 8 — přívodní trubice (z křemenného skla) s komorou pyrolyzáru pro cínovou lázeň, 9 — odvodní trubice pro nosný plyn s plynými pyrolyzními produkty, 10 — elektrická odporová píčka, A—A' — řez horní částí pyrolyzáru

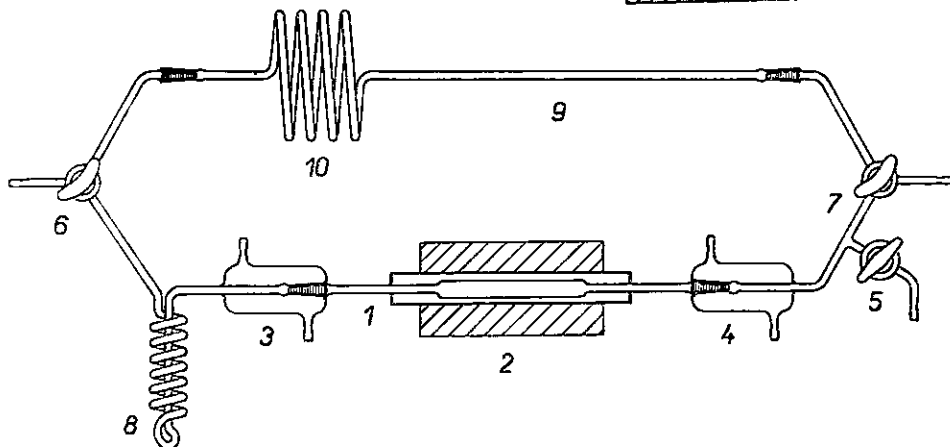
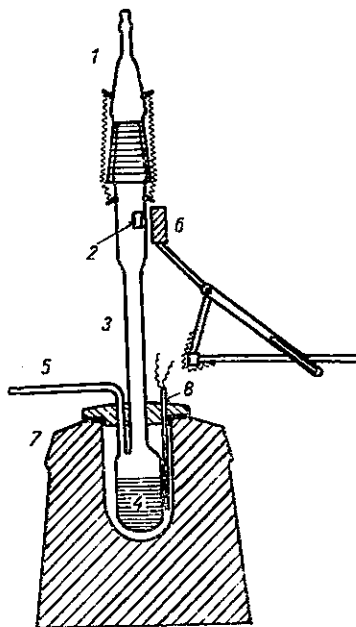
množství analyzovaného vzorku nad 150 g pro jedno stanovení se považuje za experimentálně nevhodnou i při zvláštní úpravě nádoby (obr. 1—8).

Pyrolyzátor pro uvolnění stopových množství organických látek z hornin

Na obrázku 6 je schéma aparatury spolu s plynovým chromatografem (varianta vyvinutá autorem a spolupracovníky v ÚGG ČSAV, Praha). Zařízení sestává ze dvou hlavních částí: a) pyrolyzátoru komorového typu s příslušenstvím, b) plynového chromatografu a pomocných součástí.

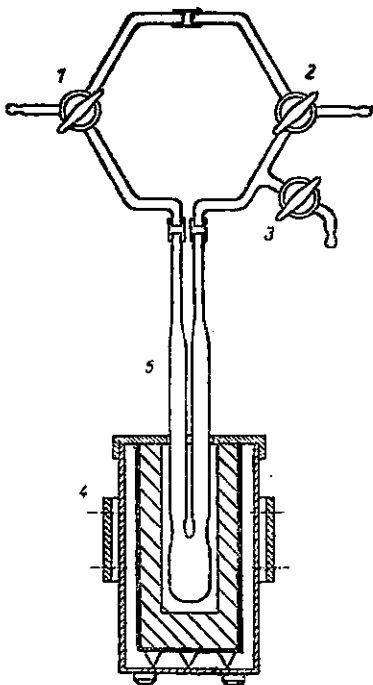
3. Schéma pyrolyzátoru komorového typu s cínovou lázní pro Fe-keřímky s magnetickým ovládacím zařízením

1 — přívod nosného plynu (může sloužit i pro evakuaci), 2 — Fe-keřímek se vzorkem, 3 — přívodní trubice pyrolyzátoru, 4 — komora pyrolyzátoru s cínovou lázní, 5 — odvodní trubice pro nosný plyn s plynnými produkty pyrolýzy, 6 — stabilní magnet s ovládacím zařízením, 7 — elektrická odporová pívka, 8 — termočlánek



4. Schéma pyrolyzátoru s plynově chromatografickou pipetou

1 — trubice z křemenného skla pro navážku vzorku, 2 — násuvná elektrická odporová pívka, 3, 4 — vakuové zábrusy s vodním chladicím pláštěm, 5 — vakuový kohout s přípojem k evakuaci, 6, 7 — trojcestné kohouty, 8 — spirálový chladič pro vymrazení vodních par, 9 — spojovací trubice, 10 — dilatační spirála



5. Schéma pyrolýzérů s plynově chromatografickou pipetou a pyrolýzní nádobkou
 1, 2 — trojcestné kohouty, 3 — vakuový kohout pro evakuaci, 4 — elektrická odporová píčka (typ na příl. 1/2, dovolující její ruční snímání i během pyrolýzy z nádobky se vzorkem), 5 — pyrolýzní nádobka (z křemenného skla)

Pyrolýzér komorového typu sestává z pyrolýzní nádobky z křemenného skla a z šesticestného ventilu z nerez oceli. K vývodům jednotlivých ventilů jsou připojeny kovové kapilární trubice; čtyři z nich jsou určeny pro nosný plyn, další cesta slouží k evakuaci celého zařízení před pyrolýzou (je opatřena vakuovým kohoutem), šestý vývod je zaslepen. Jako šesticestného ventilu je možno použít výrobků n. p. Chemoprojekt (Satalice) nebo Vývojové dílny ČSAV (Praha), ze zahraničních např. fy Carlo Erba.

Pyrolýzní nádobku (příl. XII/4) tvoří baňka se dvěma trubicemi. Do první o vnitřním průměru ca 3—5 mm se sype navážený vzorek a také slouží k přívodu nosného plynu. Ze druhé, kapilární trubice (o vnitřním průměru 1—2 mm) se odvádějí pyrolýzní (plynné) produkty. Jednou z výhod přístroje je možnost měnit velikost pyrolýzních nádobek od desetin cm^3 až asi do 40 cm^3 , výjimečně i 100 cm^3 (pokud to dovolí konstrukce píčky), podle navážky vzorku. Pro vyšší teploty se hotoví pyrolýzní nádobka z křemenného skla nebo ze slinutého korundu, pro nižší teploty je postačující sklo Sial, Simax apod.

Pracovní postup: Analyzovaný vzorek se naváží do pyrolýzní nádobky, která se připojí silikonovými hadičkami ke kapilárním kovovým trubicím (vývodům) šesticestného ventilu (obr. 6). Dalšími dvěma cestami

zatím prochází nosný plyn (např. argon nebo dusík apod.) do kolony plynového chromatografu. Nádobka pyrolyzátoru se vzorkem je evakuována, pak propláchnuta (krátkodobým přestavením šesticestného ventilu) a opět evakuována. Po pyrolyze nebo již během jejího průběhu (podle zvolených podmínek analytického postupu) se přestaví cesty ventilu tak, aby uvolněné plyny a páry ze vzorku byly nosným plynem dopraveny do kolony plynového chromatografu.

Ohřev pyrolyzní nádobky zajišťuje elektrická odporová píčka, která může být opatřena teplotní programací. Vedle izotermního ohřevu se užívá i různých programů dovolujících postupně uvolňovat pyrolyzní produkty (např. bitumenů) z minerálů a hornin. Touto cestou lze např. odlišit některé organické látky recentně sorbované v hornině od bitumenů obsažených v inkluzích nebo tvořících heterogenní příměs v krystalech horninotvorných (alumosilikátových) minerálů.

Pro regulaci teploty píčky pyrolyzátoru (a ovšem i dalších zařízení obdobného typu) lze použít např. výrobku Vývojových dílen ČSAV (příl. XI/1). Grafický programátor slouží k řízení průběhu změn veličin nebo stavů prostřednictvím jejich regulačních a ovládacích zařízení. Přístroj má buď ruční ovládání, nebo pracuje podle programu. Je vhodný zejména pro časově programovatelnou regulaci teploty. Programový válec, na který se upevňuje graf se zakresleným programem (v našem případě časových změn teploty během analýzy), má pohon pomocí synchronního elektromotoru s osmistupňovou převodovkou. Lze nastavit osm rychlostí otáčení programového válce a měnit tak v širokém rozsahu časový průběh pyrolyzy nebo jiných analytických operací.

Dalším výrobkem (dosud jako funkční vzor) Vývojových dílen ČSAV ve spolupráci s Ústavem geologie a geotechniky ČSAV je popsán pyrolyzátor v komerční úpravě. Jednotlivé analytické operace jsou zmechanizovány a obsluha přístroje zjednodušena.

Místo pyrolyzátoru s šesticestným ventilem lze použít finančně méně náročné aparatury, kterou je možno vyrobit běžně v chemické laboratoři (obr. 4, 5). Šesticestný ventil se nahradí dvojicí trojcestných kohoutů (ze skla např. Sial nebo Pyrex, Simax apod.). Přístroj pracuje v podstatě jako plynově chromatografická pipeta. Schéma je znázorněno na obr. 4. Pracovní postup je obdobný. Trubice 1 s naváženým vzorkem (opatřená násuvnou píčkou) se připojí k ostatním částem pipety a po propláchnutí nosným plynem a evakuaci se vzorek pyrolyzuje. Plyné produkty se nechají rozepnout do prostoru mezi kohouty 6 a 7. Během ohřevu vzorku proudí nosný plyn horní větví chromatografické pipety ze zásobníku (tlakové nádoby) do chromatografu k ustavení pracovních podmínek. Spirála 8 slouží k vymrazení (kondenzaci) vodních par a nahrazuje baničku s hydroskopickou látkou u pyrolyzní nádobky (příl. XIII/1). Po

skončení pyrolýzy se současně přestaví oba trojcestné kohouty a nosný plyn dopraví pyrolýzní produkty (určené k analýze) do kolony plynového chromatografu.

Plynově chromatografická analýza

K chromatografickému dělení je popsána celá řada různých sorbentů i zakotvených fází pro náplně dělicích kolon. V pyrolýzní plynové chromatografii kaustobiolitů se totiž provádí dělení bohaté směsi pyrolýzních produktů, které v běžných plynově chromatografických analýzách není tak časté.

Obvykle se používá chromatografie s programovanou teplotou. Začátek analýzy probíhá při nižších teplotách, což umožní dokonalejší dělení složek s nižším bodem varu. Pro pyrolýzní produkty bitumenů (a ovšem i dalších organických látek) je vhodná plamenoionizační detekce (v duálovém uspořádání).

Popisované pyrolyzéry včetně další přístrojové techniky vyvinuté autorem byly instalovány na plynové chromatografy komerční výroby. Z přístrojů domácí výroby bylo nejčastěji využíváno výrobku Laboratorních přístrojů (Chrom 4), ze zahraničních pak Fractovap 2 400 V (s integrátozem Autolab — Systém 1 fy Spectra-physic, USA) a Phanchromatograph fy Pye Unicum Ltd., Cambridge.

Pro kalibraci byla kromě běžných zařízení konstruována také plynově chromatografická pipeta, vhodná pro dávkování standardů plynů. Pipetu lze vyrobit přisklením dvou vhodných trojcestných kapilárních kohoutů. Pro velmi malá množství plynů lze dávkovací objem v kapiláře mezi trojcestnými kohouty kalibrovat rtutí (příl. XIII/2).

2. Analýzy hornin s vyšším obsahem kaustobiolitů

Konstrukce pyrolyzérů

Pro pyrolýzu byla vyvinuta celá řada zařízení, z nichž některá se vyrábějí jako příslušenství k plynovým chromatografům. Přesahovalo by rámec práce uvést přehled používaných pyrolyzérů k rozborům uhlí, ozokeritů, asfaltů atd. V práci se uvádí jen jedna aparatura původní konstrukce vyvinutá pro tyto účely na katedře paliv VŠCHT v Praze a upravená pro geochemické účely autorem (Dubanský - Kašparová - Kubát, 1972, Dubanský, 1982a,b). Toto zařízení lze poměrně

snadno vyrobít s minimálními náklady a svou technickou úrovní se vyrovná komerčně vyráběným pyrolyzérům.

Úvodem několik slov o hlavních typech pyrolyzérů tohoto druhu. Z hlediska experimentální techniky se v praxi rozeznávají dva typy, lišící se principem rozkladu vzorků:

- a) pyrolýza na vlákne,
- b) pyrolýza v komorovém reaktoru.

Charakteristickým rysem pro všechna tato zařízení je velmi malá spotřeba analyzovaného vzorku (obvykle miligramy). Vysoká citlivost detekční techniky plynové chromatografie dovoluje stanovit i ultrastopová množství plynů a par v proudu nosného plynu.

Pyrolýza na vlákne

Vzorek se nanáší na vlákno — spirálu z odporového drátu (zpravidla z platiny, molybdenu nebo wolframu) —, které se zahřívá na teplotu pyrolýzy elektrickým proudem, odvětvovaným z transformátoru nebo reostatu. Na vlákno se nanáší vzorek rozpuštěný v lehce těkavém rozpouštědle, které se mírným ohřátím vlákna odpaří (aby rozpouštědlo nezkreslovalo pyrolýzu původního vzorku). Ohřátí vzorku není samozřejmě okamžité. Pohybuje se od setin sekundy až asi do 40 s. Získané pyrogramy nejsou tedy charakteristické pro jednu teplotu, ale pro určitý teplotní interval.

Místo vlákna se užívá i kapilárních trubic, lodiček apod. B. Groten (1964) použil křemennou kapiláru, umístěnou v zahřívací spirále. S. K. Yusuka (1967) volil křemennou nádobku s navinutou odporovou spirálou. Jiná konstrukční varianta používá kantalový odporový drát ve tvaru V s očkem. Do oček drátu se umísťuje vzorek v zrnech obvykle menších než 1 mm. Tyto pyrolýzní „komůrky“ bývají umístěny přímo v hlavě chromatografické kolony. Řada dalších konstrukcí nejrůznějších typů bývá přímo dodávána jako příslušenství k chromatografu.

Místo ohřevu odporovým drátem je možno volit ohřev ve vysokofrekvenčním poli. Vzorek se nanáší v tenké vrstvě na feromagnetický vodič, umístěný v induktoru. Teploty 200 až 1 000 °C lze dosáhnout během několika setin sekundy. Autor použil vysokofrekvenčního ohřevu pro tavení větších navážek alumosilikátových hornin (a jim z hlediska tavení obdobných materiálů, např. sklo, křemen aj.). Původní konstrukce pro uvolňování plynů a par ze silikátových materiálů pomocí vysokofrekvenčního ohřevu je popsána v závěru práce. Je vhodná zejména pro větší navážky vzorků (až do 30 g). Zařízení by mělo být spíše přiřazeno do první sku-

přiny pyrolyzérů; uvádí se však samostatně spolu s dalším reaktorem pro tavení vzorku ve vakuu.

Nebezpečím pyrolýzy na vlákně je možnost oddělení (odloupnutí) vzorku během ohřevu. Pyrolýza pak neproběhne kvantitativně a výsledky jsou nereprodukovatelné. Tomu se čelí např. umístěním spirály (vlákna) do vyhřívané komůrky, čímž se zmenší tepelný gradient mezi vrstvičkou vzorku a vláknem. Použití malé nádoby (např. lodičky) pro vzorek odstraňuje sice některé nedostatky, dochází však k jiným experimentálním chybám, zejména pokud jde o dosažení správné pyrolýzní teploty v lodičce.

Pyrolýza na vlákně má své uplatnění v geologických vědách všude tam, kde se analyzují vzorky bohaté na bitumenní látky, např. extrakty ozokeritů, ropy apod. Při analýzách pevných hornin a minerálů s nižšími obsahy stanovovaných látek (rozumí se zpravidla ne méně než několik setin procenta), kde by bylo pro extrakci potřeba velké množství materiálu, je výhodnější analyzovat přímo původní vzorek. K tomu se hodí pyrolyzéry komorového typu. Zařízení pro ultranízké obsahy bitumenních látek, tj. až 10^{-7} % (i méně), bylo již popsáno; pro koncentrace od desítek procent až do 10^{-1} %, případně i ještě o řád méně, se osvědčil komorový reaktor pracující s cínovou lázní. Jeho několik variant je dále popsáno.

Pyrolýza v komorovém reaktoru s cínovou lázní

Výhodou popisovaného zařízení je možnost rozkladu malých množství vzorku (zpravidla 5—50 mg, někdy i 100 mg a více) v pevném stavu, které se dají před analýzou přesně zvážit. Rozklad probíhá téměř okamžitě, při velmi přesně nastavitelné teplotě cínové lázně. Kelímky se zpravidla hotoví ze stejného kovu jako je lázeň (nejčastěji cín nebo cín + olovo v různých poměrech). Je možno použít i železných kelímků. Při manipulaci s kelímkou pomocí magnetu (obr. 3) je jejich použití nutné. Kelímky jsou válcového tvaru (vnější průměr 3 až 6 mm, výška kelímku může být asi jako jeho průměr, jindy se volí 1,5—2× vyšší). Uzávěr kelímku (také válcového tvaru) je buď ze stejného kovu jako lázeň, nebo může být nahrazen malým kouskem vaty z křemenného skla (neuzavírá kelímek dokonale).

Pyrolýzní zařízení (obr. 1) sestává z dávkovače a vlastního pyrolyzérů. Dávkovač je automatizován a pracuje na principu podavače. Dávkuje se přesunutím kelímku pomocí elektromagnetu. Časový programátor nastavený na krátkodobé (několikavteřinové) uvedení podavače do chodu, a to v intervalech např. 40 nebo 50 min apod. (tj. doba potřebná k provedení analýzy jednoho vzorku a přípravě chromatografu k dalšímu roz-

boru), umožní automatické dávkování celé série kelímků (se vzorky) ze zásobníku do lázně.

Dávkovač může být zhotoven z průhledné polyakrylátové pryskyřice (obr. 1, příl. II/1a,b) a je složen ze dvou oddělitelných bloků. V horním je vyvrtán kanálek 3, který slouží jako zásobník pro vzorky. Do spodní části zásobníku zasahuje táhlo podavače 6 s otvorem pro přesunutí kelímku. Zapnutím elektrického proudu do cívky 5 dojde k posunutí kelímku nad kanálek 7, kterým propadne kelímek do komory reaktoru 10 pyrolyzáru.

Pyrolyzující systém (reaktor) se hotoví z křemenného skla. Sestává z baničky 10 s cínovou lázní (komora reaktoru), z přívodní trubice 8 a z odvodní semikapilární trubice 9. Trubicí 9 se odvádí pyrolýzní produkty v proudu nosného plynu do plynového chromatografu. Nosný plyn se přivádí trubicí 2 a prochází pyrolýzním zařízením (ve směru šipky). Ohřev zajišťuje elektrická odporová píčka 11 s termočlánkem 12. Píčka může být skřínňového typu (příl. II/1a,b) nebo snímatelná (příl. I/1).

Pracovní postup vyplývá z popisu aparatury. Pro úplnost se uvádí jen stručný sled jednotlivých operací (obr. 1):

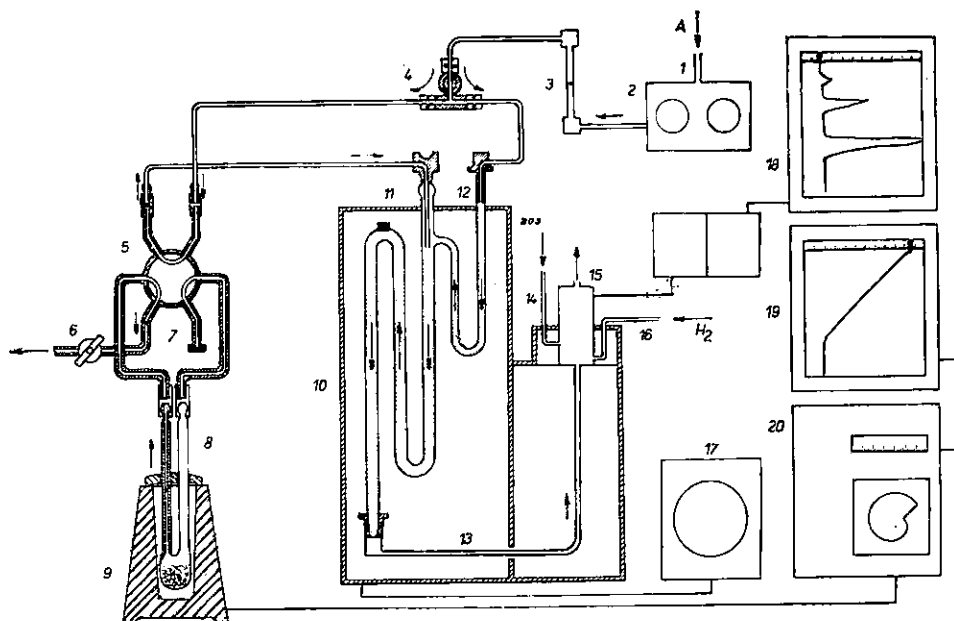
Kelímky s naváženým množstvím, v počtu asi deset (podle konstrukce dávkovače), se vloží do zásobníku 3. Nosný plyn se nechá procházet pyrolyzárem až do ustavení plynově chromatografické rovnováhy. Cínová lázeň se vyhřeje na teplotu pyrolýzy (obvykle 750 °C) a udržuje se konstantní po celou dobu analýz určité série vzorků.

Je-li přístroj připraven k analýze, uvede se do chodu automatika podavače a jednotlivé kelímky jsou s naváženými vzorky po určitých intervalech postupně vpouštěny do lázně. Je-li kelímek cínový, roztaví se velmi rychle. Železný kelímek se v cínové lázni potopí. V obou případech se ze vzorku rychle uvolní lehké těkavé produkty pyrolýzy a jsou strženy nosným plynem, který je transportuje do kolony plynového chromatografu. Je žádoucí, aby trubice mezi pyrolyzárem a kolonou byla co nejkratší, případně vyhřívaná. Je nutno zabránit kondenzaci některých pyrolýzních produktů během transportu. Je nutné, aby čistota cínu (a olova) byla odpovídající potřebným podmínkám pyrolýzy. Velmi důležitá je také „čistota“ analyzovaného materiálu. Jsou-li např. stanovovány fosilní kaustobiolity, je třeba dbát, aby nemohlo dojít ke kontaminaci pyrolýzních produktů recentními organickými látkami.

Konstrukčně jednodušší pyrolyzáry popisovaného typu jsou na obrázcích 2 a 3. Lze je vyrobit v laboratorní sklářské dílně poměrně snadno. Jejich funkce je patrna z příslušných schematických obrázků.

V prvním případě (obr. 2) je posuv kelímku pomocí vřetene 2 s hmatníkem, řetízku 3 a nosiče kelímku. Aparaturu lze evakuovat (k odstranění vzdušnin), např. přes kohout 1 se k jeho vývodu připojí vývěva. Nosný

plyn se zavádí do pyrolyzáru přes kohout 6. Trubicí 9 se odvádí pyrolýzní produkty v proudu nosného plynu plynového chromatografu. Přívodní trubice 8 spolu s komorou pyrolyzáru (v níž je cínová lázeň) se hotoví z křemenného skla, horní část aparatury (připojená vakuovým zábrusem) je z chemického skla (Sial, Simax apod.).



6. Schéma aparatury pro pyrolýzní plynovou chromatografii s pyrolyzérem pro velké navážky vzorku

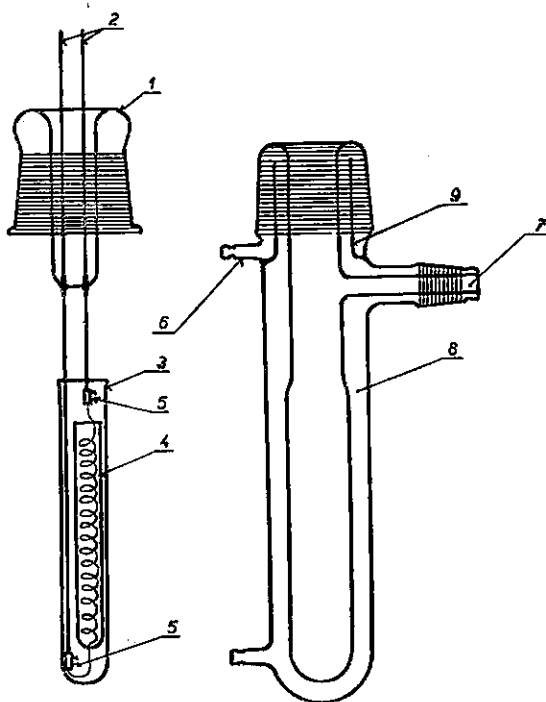
1 — přívod nosného plynu (A — argon), 2 — kontrolní systém tlaku a průtoku nosného plynu, 3 — rotametr, 4 — rozdělovací ventil, 5 — šesticečný ventil, 6 — vakuový ventil, 7 — záslepené rameno šesticečného ventilu, 8 — pyrolýzní nádobka se vzorkem, 9 — elektrická pírka, 10 — termostat kolony plynového chromatografu, 11 — chromatografická kolona, 12 — předehřivací větev chromatografické kolony, 13 — spojovací trubice, 14 — přívod vzduchu do detektoru, 15 — plamenionizační detektor, 16 — přívod vodíku do detektoru, 17 — programátor teploty termostatu kolony, 18 — liniový zapisovač detektoru, 19 — liniový zapisovač teploty ohřevu pícky, 20 — programátor teploty pícky; šípky vyznačují směr toku nosného plynu v první fázi analytického postupu, kdy se evakuuje nádobka se vzorkem

Ještě méně náročná je konstrukce na obrázku 3 určená pro železné kelímky. Kelímek 2 vysoustružený z železa vysoké čistoty je před analýzou přidržován magnetem 6. Po vyhřátí cínové lázně 4 se přivádí nosný plyn trubicí 1 a vyvádí se semikapilární trubicí 5 do kolony chromatografu až do ustavení potřebných experimentálních podmínek. Pak se odpojí magnet 6 od skleněného zásobníku a kelímek 2 se vpustí do cínové lázně 4. Zařízení je sice velmi jednoduché, ale před každým stanovením je nutno aparaturu dosti zdlouhavě připravovat k analýze.

Při použití plamenoionizačního detektoru slouží uvedené pyrolýzní systémy pro detekci prakticky všech látek s radikálem $-(CH_2)-R$, které přicházejí v úvahu. Na závadu není přítomnost malých množství karbonátů, sulfidů, polysulfidů, sulfátů atd. v analyzovaném vzorku.

7. Schéma reaktoru pro pyrolýzu vzorku s odporovou topnou spirálou (čs. patent č. 119 275)

1 — hlava reaktoru (sklo Mosial), 2 — přívodní Mo-dráty, 3 — ochranná nádobka s křemenného skla, 4 — nádobka s topnou spirálou pro vzorek, 5 — svorky pro připojení topné spirály, 6 — přívodní chladičí vody, 7 — trubice pro odvod plynů a par (pyrolýzních produktů) do další části aparatury k jejich stanovení, 8 — tělo reaktoru s vodním chladičím pláštěm, 9 — „přepadová“ trubice pro cirkulaci chladičí vody



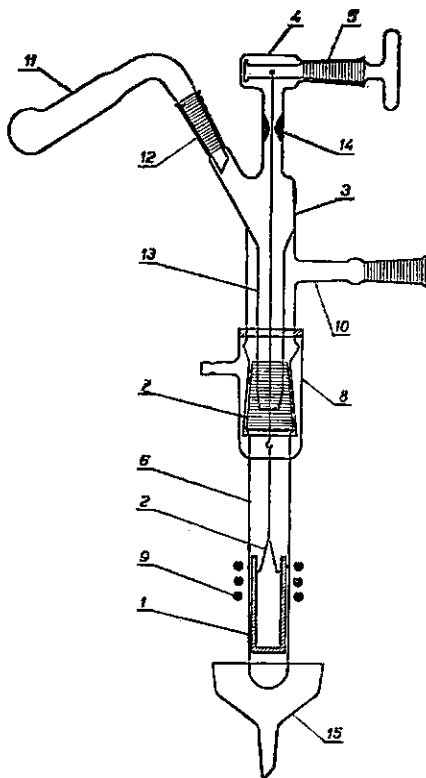
Touto cestou se dají úspěšně analyzovat pyrolýzní produkty různých typů uhlí, rašelin, ozokeritu, asfaltoidních látek, grafitu a nejrozličnějších hornin obsahujících větší podíly bitumenů. Nevadí ani přítomnost minerálů (v analyzované hornině), které obsahují vodu, uvolňující se termickou cestou.

Pro detekci pyrolýzních produktů je samozřejmě možné volit i jiné detektory. Jejich volba se řídí stanovovanými komponentami, které se pyrolýzně uvolňují ze vzorku. Diskuse by v tomto směru přesahovala rámec práce.

Vyhodnocování pyrolýzních chromatogramů

V praxi se chromatogramy vyhodnocují obvykle trojím způsobem:

1. kvalitativně,
2. kvantitativně,
3. vzájemným srovnáváním pyrolýzních chromatogramů.



8. Schéma reaktoru pro pyrolýzu vzorku s vysokofrekvenčním ohřevem (čs. patent č. 118 869)

1 — kelímek pro navážku vzorku (hotoví se z molybdenu nebo grafitu), 2 — upínací pružina [obvykle z wolframového drátu], 3 — hlavice reaktoru (hotoví se např. ze skla Simax), 4 — vřeteno (vyrobené úpravou jádra vakuového kohoutu 5) s Pt-řetíz-kem pro posun kelímku, 6 — tělo reaktoru z křemenného skla, 7 — vakuový zábrus, 8 — chladičí vodní plášť, z umělé hmoty, např. plexisklo (voda chladí zábrus 7 a tělo reaktoru 6, po kterém stéká během tavení vzorku do výlevky 15), 9 — závitky induktoru vysokofrekvenčního ohřevu, 10 — trubice s vakuovým zábrusem pro připojení k další částem aparatury a k odvodu plynů a par uvolněných ze vzorku pyrolytickou cestou, 11 — „fajfka“, tj. nádobka pro navážku analyzovaného vzorku, 12 — vakuový zábrus, 13 — násypka pro převedení vzorku z „fajfky“ 11 do kelímku 1, 14 — vodící skleněný prsteneček, usklený zesílením stěn trubice v hlavici reaktoru, 15 — výlevka pro odvod chladičí vody

1. Kvalitativně je zásadně možné vyhodnotit každou eluovanou vlnu chromatogramu, jsou-li dokonale známy všechny podmínky analytického postupu. Polohy jednotlivých píků se určí pomocí příslušných standardů; tato podmínka nemůže být však ve většině případů v plném rozsahu splněna. Značné množství látek, které se při pyrolýze může uvolnit, nelze obvykle pomocí standardů jedním detektorem identifikovat. Například látky s radikálem $-(CH_2)-R$, které se detekují plamenoionizačním detektorem při pyrolýze uhlí, lze jen z malé části určit. (Obdobně to platí i při kvantitativní detekci, viz dále.) Ale pro určení palivářských parametrů kaustobiolitů (hlavně uhlí) je postačující určit jen několik desítek složek pyrolýzních produktů, aby se daly klasifikovat některé vlastnosti analyzovaných materiálů. Také pro geochemické účely bývá obdobný způsob vyhodnocení chromatogramů dostatečný. Při detailnějších rozbořech se ovšem vyžaduje kvantitativní analýza.

2. Kvantitativní určení všech nebo alespoň většiny pyrolýzních produktů (těkavých složek) by bylo ideální jak pro účely technologické, tak i pro potřeby základního geochemického výzkumu. Bylo by tak možno pyrolýzní plynovou analýzou nahradit velmi mnoho pracných analytic-

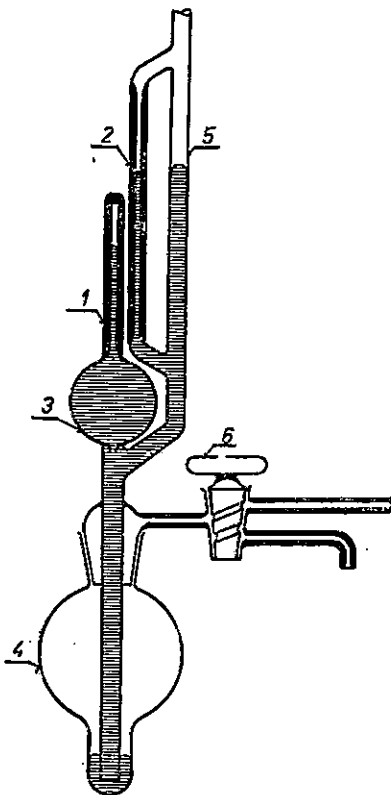
kých metodik z oblasti organické chemie. V geologických oborech by tak bylo možno určit faktory působící metamorfózu hornin, zejména sedimentárních (obsahujících reliktů paleobiosféry), vysvětlit různé sorpční jevy při vázání organických (recentních) látek na přírodní materiály, analyzovat i přímo reliktů biosféry v nejrůznějších materiálech při určení genetických podmínek apod. Analýzy tohoto typu jsou mnohem obtížnější a je třeba kombinovat různé metody plynové a kapalino-
vé chromatografie, hmotnostní a infračervené spektrometrie atd. Provéření výsledků pyrolýzní plynové chromatografie vyžaduje další metody organické analýzy. Při kvantitativním vyhodnocování chromatogramů je kalibrace pomocí standardů prakticky nejdůležitější.

3. Při srovnávání složení kaustobiolitů, posuzování jejich geneze a geochemických podmínek vzniku a vývoje je někdy postačující srovnání pyrolýzních chromatogramů (finger prints), aniž by se blíže identifikovaly jednotlivé pyrolýzní produkty. Stačí jen vzájemně sledovat změny v koncentracích některých složek, u kterých se ukázalo, že indukují sledované geochemické parametry. Vyhodnocování spočívá ve vizuálním porovnávání chromatogramů a jejich třídění podle velikosti, počtu, případně i tvaru vln (píků). Metoda vyžaduje dokonalé dodržení stejných analytických podmínek pracovního postupu. Pokud se volí metoda pyrolýzy s kelímky a cínovou lázní, ukázalo se žádoucí, aby rozdíly hmotnosti mezi jednotlivými analyzovanými vzorky nebyly větší než $\pm 5\%$ až $\pm 10\%$. Vzájemné porovnávání chromatogramů je optimální, provádí-li se série chromatografických analýz na téže přístroji, což platí pro konstrukci pyrolýzéry i chromatografu.

Autor prověřil tuto metodiku při řešení otázek geneze ozokeritů, uhlí, grafitů apod. (Dubanský - Kašparová - Kubát, 1972). Významně se tato metoda uplatnila při sledování radiační metamorfózy antraxolitů z uraninitových dobývek na Příbramsku (Dubanský, 1989). Podrobnější sdělení najde čtenář také v pracích Dubanského - Jahody - Habersbergerové (1987) a Dubanského (1980, 1989).

Volumetrické plynově chromatografické stanovení malých množství plynů

Jedním z dalších analytických zařízení vyvinutých pro stanovení malých množství plynů, zejména permanentních, je aparatura, která vedle plynového chromatografu pracuje s nápusným systémem speciálně upraveným pro dávkování a objemové měření plynů. Přístrojový komplex je vhodný hlavně pro případy, kdy analýza vyžaduje stanovit složení ma-



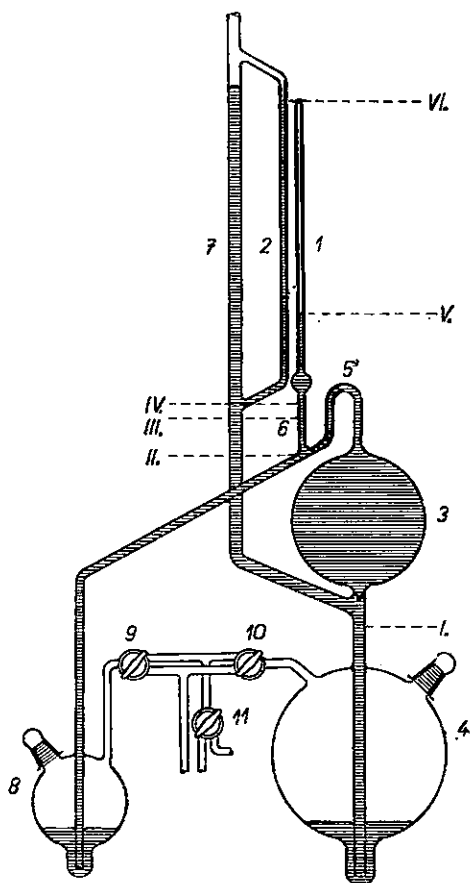
9. Schéma MacLeodova manometru běžného typu

1 — měřicí kapilára, 2 — srovnávací kapilára, 3 — nádobka pro přečerpávání plynů, 4 — zásobník rtuti, 5 — nosná trubice pro připojení k aparatuře, 6 — ovládací trojcestný kapilární kohout

lých množství plynů izolovaných z minerálů a hornin. Metodika nachází uplatnění nejen v geochemii a hornictví, ale i v dalších oborech, jako je geochronologie, biologie, hutnictví apod.

Například při stanovení desorbovaných plynů z uhlí může jít o analytickou operaci, kdy je třeba určit celkové množství těchto plynů a určit jejich složení. Jindy, při pyrolytickém uvolnění plynů ze silikátových hornin (např. granitoidy) jedná se o stanovení radiogenního argonu spolu s dalšími permanentními plyny uvolněnými z plyných inkluzí v krystalech minerálů. Jsou-li analyzované horniny např. anatekticky přeměněné pararuly, je žádoucí současně určit i metamorfované relikty paleobiosféry, které se dochovaly alespoň v ultrastopových množstvích (ppb) a dokumentují vznik a vývoj těchto formací. K tomu poslouží pyrolýzní plynová chromatografie.

V uvedených případech je nutno před vlastní plynově chromatografickou analýzou přečerpat pyrolýzně uvolněné plyny (ze vzorku horniny) do měřicí kapiláry k volumetrickému (v podstatě kontrolnímu, upřesňujícímu) měření. Analyzovaná plynná směs se před chromatografickým rozbořem zpravidla zbavuje vodních par.



10. Schéma MacLeodova manometru ve speciální úpravě
 1 — měřicí kapilára, 2 — srovnávací kapilára, 3 — nádobka pro přečerpávání, 4 — zásobník rtuti, 5 — spojovací koleno, 6 — U-uzávěr, 7 — nosná trubice pro připojení k aparatuře, 8 — pomocný zásobník rtuti, 9, 10, 11 — ovládací trojcestné kapilární kohouty (čs. patent č. 111 635)

Přístrojová technika pro přečerpávání a měření malých množství plynů

Pro přečerpávání malých množství plynů se stále ještě používá jedno z nejstarších zařízení založené na principu Töplerovy pumpy. Klasickým přístrojem pro měření objemu plynů je MacLeodův manometr (obr. 9). Zdokonalením tohoto přístroje, zejména pro měření malých množství plynů, je aparatura schematicky zobrazená na obrázku 10. Byla vyvinuta pro měření radiogenního argonu a dalších permanentních plynů, uvolňovaných tavením ze silikátových hornin. Je součástí měřicího systému přístroje argonometru, výrobku skláren Kavalier, n. p., Sázava nad Sázavou (příl. XV a XVI; Dubanský, 1963a,b, 1973, Dubanský - Brůha, 1984).

MacLeodův manometr ve speciální úpravě

Aparatura (obr. 10) umožňuje velmi přesná měření malých množství plynů a jejich přečerpávání do měřicí kapiláry (Dubanský - Gottstein, 1964). Zařízení je víceúčelové a dovoluje také objemové stanovení důlních plynů v hornictví.

Funkce této varianty MacLeodova manometru a Töplerovy pumpy je následující: Periodickým zvedáním hladiny rtuti (změnou tlaku v zásobníku rtuti pomocí dvojcestných kohoutů 10 a 11) za současného otevírání a zavírání rtuťového uzávěru (U-trubice 6) se po potřebném počtu zdvihů vede přečerpávaný plyn z prostoru aparatury (připojené k horní části trubice 7) do měřicí kapiláry 1. Počet zdvihů je dán poměrem objemu, který zaujímá přečerpávaný plyn (nádoba k tomu zvolená není na obrázku vyznačena), ku objemu nádoby 3. U-trubice 6 a koleno 5 nahrazují vakuotěsný kohout, kterým bývají opatřeny aparatury staršího typu (přil. XIV). Toto řešení odstraňuje obtíže způsobené znečištěním rtuti vakuovými tuky v kohoutech.

Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů

Další zdokonalený systém (čs. patent č. 121 997, Dubanský - Hodek, 1965) umožňuje automatické a kontinuální přečerpávání plynů do měřicí kapiláry. Vlastní objemové měření plynů je stejné jako u MacLeodova manometru. Vedle již uvedených možností využití je přístroj vhodný např. k sledování sorpčních procesů v uhelné hmotě a v dalších porézních materiálech (keramika, stavební hmoty apod.) nebo k sledování biogenních pochodů, jako je např. uvolňování plynů z rostlin aj.

Schéma přístroje je patrné na obr. 12. Plyny určené k měření procházejí difúzním stupněm rtuťové parní vývěvy a jsou spolu s kondenzovanými parami rtuti strhovány a dále odčerpávány kapkovou rtuťovou vývěvou, ve které úkol pístů mají sloupce rtuti, postupující semikapilární trubicí 8. Plyn vystupuje kolenem 10 a hromadí se v měřicí kapiláře 16 o známém objemu. Rtuť se vrací trubicí 11 zpět do varné nádoby 6, která je součástí difúzní vývěvy. Rtuť se vypařuje teplem vnějšího elektrického topného tělesa 7. Předčasné kondenzaci par v poměrně dlouhé přívodní trubicí 5 brání topný plášť 4. Pohyb hladiny rtuti v přístroji se děje změnami tlaku ve rtuťovém zásobníku 14. Evakuace se provádí trubicí 15, ke které je připojena srovnávací kapilára 17. Vzhledem ke značnému tepelnému namáhání se přístroj zhotovuje ze skla Simax nebo z jiného materiálu, který odpovídá svými vlastnostmi požadovanému pracovnímu režimu.

Pracovní postup: Přístroj se dokonale evakuuje (kohout 19 je otevřen, kohout 1 uzavřen), přičemž hladina rtuti v přístroji je v poloze I. Pak se zvedne hladina rtuti do polohy II a rtuť v nádobce 6 se uvede do varu. Po otevření kohoutu 1 se měřený plyn přečerpává a hromadí se v měrné kapiláře 16. Asi po 30 minutách se vypne elektrický ohřev (topné těleso 7) a ponechá se vyrovnat teplota systému s okolím. Pak se zvedne hladina rtuti do polohy III a z rozdílu hladin ve srovnávací a měrné kapiláře se stanoví při známé teplotě množství měřeného plynu. Nejistí-li se rozdíl v měřeném množství přečerpaného plynu při opakovaném měření, lze předpokládat, že plyn byl správně (kvantitativně) převeden do měrné kapiláry.

V porovnání s běžnými aparaturami, kde se přečerpávání provádí Töplerovou pumpou, pracuje popsaný přístroj podstatně dokonaleji. Výhodou je, že pracuje na principu nezávislé difúze plynu do rtuťových par, která umožňuje dosáhnout přečerpání až do vakua 10^{-4} Pa. Zařízení je možno prakticky použít pro všechna analytická stanovení malých množství plynů. Je samozřejmé, že lze měřit jen plyny, které za experimentálních podmínek nereagují se rtuť.

Aparatura pro volumetrická plynově chromatografická stanovení

Aby bylo možno popsaným způsobem změřenou plynou směs dále analyzovat pomocí plynové chromatografie, připojí se na horní část měřicí kapiláry 16 (obr. 12) kapilární přímý kohout 1 (obr. 15), který vyúsťuje do „lodičky“ 2, opatřené dvěma trojcestnými kohouty 3 a 4. Zařízení funguje jako chromatografická pipeta. Tvar lodičky je uzpůsoben tak, aby plyny objemově změřené v kapiláře 8 byly optimálně, tj. s minimálním rozmytím, vneseny nosným plynem do kolony plynového chromatografu. [Šipky u trojcestných kohoutů 3 a 4 ukazují možný směr vedení nosného plynu z tlakové nádoby do plynového chromatografu; šipka pod kohoutem 1 (obr. 15) ukazuje směr připojení (přisklení) „lodičky“ k měrné kapiláře 16 na obrázku 12.]

Pracovní postup: Po předchozí evakuaci a propláchnutí plynově chromatografické pipety (obr. 15) nosným plynem převede se objemově změřený plyn (plynná směs určená k analýze) do „lodičky“ — zvednutím hladiny rtuti až nad kohout 1. (Při uzavřeném kohoutu 1 lze přípravné operace pro plynově chromatografickou analýzu provádět bez ohledu na průběh pracovního postupu v přečerpávacím a měřicím zařízení.)

Podle množství analyzovaných plynů zvedne se hladina rtuti v lodičce tak, aby tlak v pipetě před otevřením trojcestných kohoutů 3 a 4 odpovídal podmínkám plynově chromatografické analýzy (nesmí převyšovat

tlak nosného plynu]. Po přípravě chromatografu k analýze přestaví se kohouty 3 a 4 tak, aby nosný plyn dopravil analyzovanou plynnou směs do kolony chromatografu.

Diskuse k přesnosti a citlivosti volumetrického měření plynů

Pro posouzení přesnosti a citlivosti popisované volumetrické metody se předpokládá, že analyzované plyny se chovají jako ideální. Měřicí prostor měrné kapiláry se uvažuje pro jednoduchost jako válcový. (Skutečné odchylky od konstantního průměru vnitřního pracovního prostoru měřicí kapiláry se dají velmi přesně stanovit kalibrací rtuť. U dobře vyrobené kapiláry s vnitřním průměrem 0,5—1 mm nekolísá odchylka více než 0,03 %. Tuto chybu lze vzhledem k ostatním nepřesnostem v řadě případů zanedbat.)

Pro stanovení množství plynu m v měrné kapiláře platí podle stavové rovnice plynů

$$m = \frac{M p v}{R T}, \quad (1)$$

kde m [kg] je hmotnost, M [kg.kmol⁻¹] kilomolová hmotnost, v [m³] objem, p [Pa] tlak, T [°K] Kelvinova teplota měřeného plynu, R univerzální plynová konstanta ($R = 8\,314$ J.kmol⁻¹.K⁻¹). Tlak p je dán rozdílem hladin rtuťi $h_2 - h_1$ a objem rozdílem hladin $h_3 - h_1$ (obr. 11)

$$p = \rho g (h_2 - h_1), \quad (2)$$

$$v = \frac{\pi d^2}{4} (h_3 - h_1), \quad (3)$$

kde ρ je hustota rtuťi ($\rho = 13\,551$ kg.m⁻³ při 18 °C), g [m.s⁻¹] gravitační zrychlení, d [m] průměr kapiláry. Podle vztahu (1) platí

$$m = \frac{C}{T} (h_2 - h_1) (h_3 - h_1). \quad (4)$$

Konstanta

$$C = \frac{M \pi d^2 \rho g}{4R} \quad (5)$$

zahrnuje všechny veličiny, které lze pokládat pro dané měření za konstanty nezátížené chybou. Konstantní je též výška h_2 , která je dána zataveným koncem kapiláry.

Pro relativní maximální chybu hmotnosti m platí podle lineárního zákona hromadění chyb

$$\mu_r(m) = \frac{\mu(m)}{m} = \frac{1}{m} \left[\left| \frac{\partial m}{\partial h_1} \right| \mu(h_1) + \left| \frac{\partial m}{\partial h_3} \right| \mu(h_3) + \left| \frac{\partial m}{\partial T} \right| \mu(T) \right], \quad (6)$$

kde $\mu(h_1)$, $\mu(h_3)$ a $\mu(T)$ jsou maximální chyby měřených výšek hladin h_1 , h_3 a teploty T . Odtud po dosazení ze vztahu (4), provedení derivací a dosazení $\mu(h_1) = \mu(h_3) = \mu(h)$ (předpokládá se, že chyba při měření výšky sloupce rtuti je v obou kapilárách stejná) se obdrží vztah

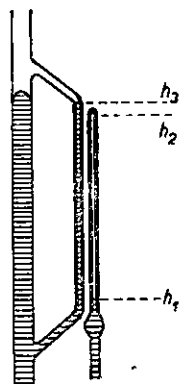
$$\mu_r(m) = 2 \left(\frac{1}{h_2 - h_1} + \frac{1}{h_3 - h_1} \right) \mu(h) + \frac{\mu(T)}{T} = \varphi + \psi. \quad (7)$$

Na celkové relativní chybě měřeného množství plynu se tedy podílí relativní chyba objemu a tlaku (člen φ) a relativní chyba teploty (člen ψ). Z prosté analýzy členu φ vyplývá, že jeho hodnota je pro dané množství minimální, když $h_2 = h_3$. (Měření lze v praxi uspořádat tak, že $h_2 \approx h_3$.) Potom

$$\varphi_{(h_2=h_3)} = 4 \frac{\mu(h)}{h_2 - h_1} \quad (8)$$

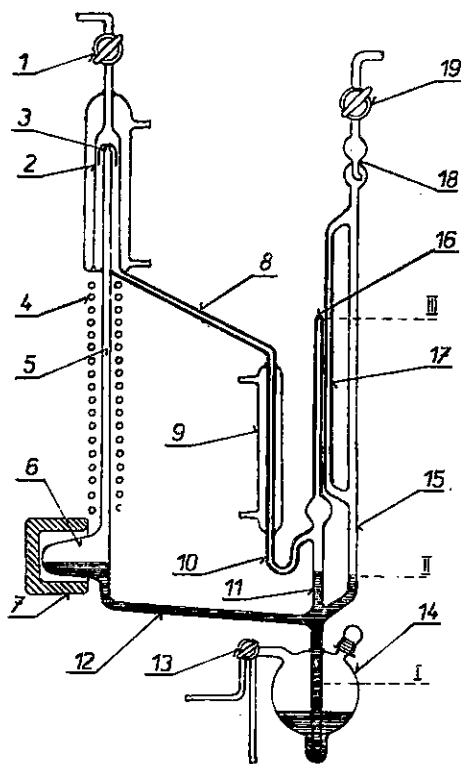
a celková relativní chyba

$$\mu_r(m) = 4 \frac{\mu(h)}{h_2 - h_1} + \mu_r(T). \quad (9)$$



11. Schéma měření MacLeodovým manometrem
 h_1 , h_2 , h_3 — úrovně hladin rtuti

Teplotu lze měřit v laboratorních podmínkách velmi přesně. Relativní chyba teploty při použití teploměru s desetinným dělením není větší než 0,05 % a vzhledem k ostatním chybám bývá zanedbatelná. Přesnost čtení výšky sloupce rtuti katetometrem je asi 0,1 mm. Například při průměru kapiláry $d = 0,5$ mm a rozdílu výšek $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = 10$ mm



12. Schéma přístroje pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů podle A. Dubanského a J. Hodka (čs. patent č. 116 240)

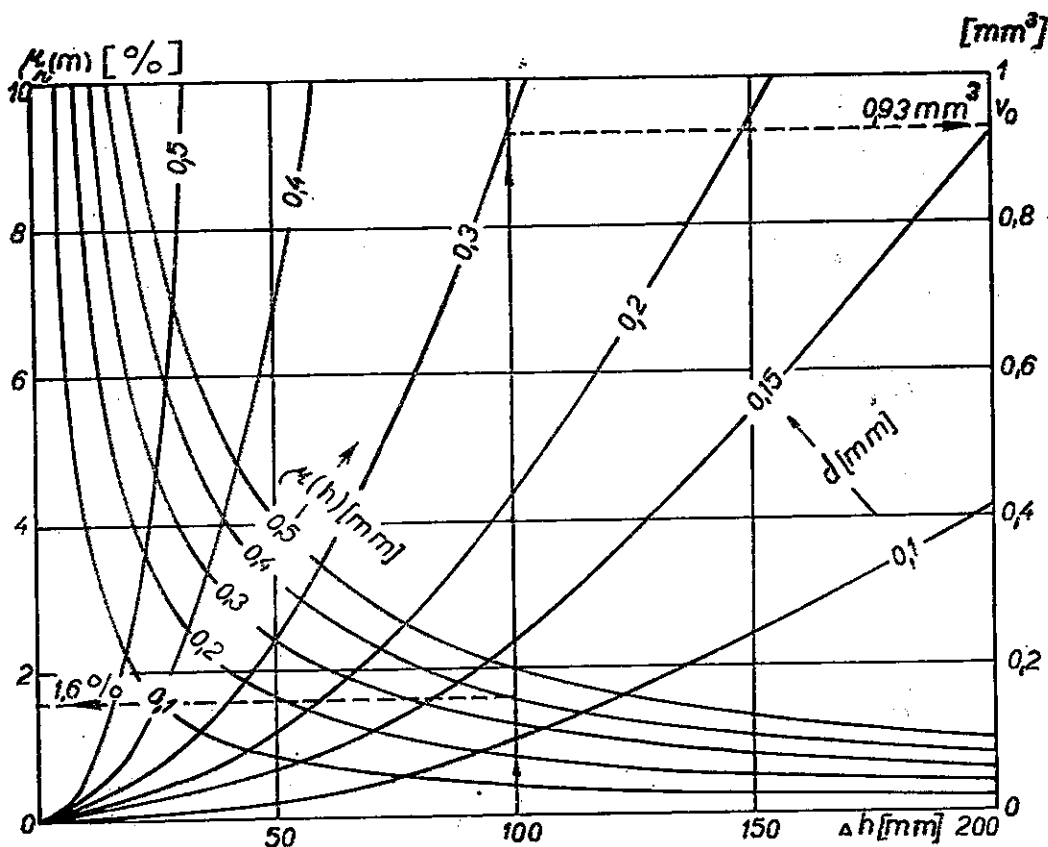
1 — vakuový kohout s trubicí pro připojení k aparatuře, 2 — difúzní stupeň rtuťové parní vývěvy s chladícím vodním pláštěm, 3 — tryska difúzní vývěvy, 4 — odporový drát topného pláště s azbestovou izolací, 5 — přívodní trubice pro rtuťové páry, 6 — varná nádobka na rtuť, 7 — elektrické topné těleso, 8 — semikapilární trubice kapkové rtuťové vývěvy, 9 — chladicí vodní plášť 10 — koleno semikapilární trubice, 11, 12 — spojovací trubice, 13 — ovládací trojcestný kapilární kohout, 14 — zásobník rtuti, 15 — trubice pro evakuaci, 16 — měřicí kapilára, 17 —

srovnávací kapilára, 18 — přestupník (pojistný lapač kapek rtuti), 19 — vakuový kohout s trubicí pro připojení k vývěvě (rotační a difúzní)

a za předpokladu, že $\mu(h) = 0,1$ mm, je podle vztahu (9) $\mu_r(m) = 4 \%$. Měřené množství plynu má v tomto případě objem (při p_n a T_n) $v = 1,96 \cdot 10^{-9}$ m³ při tlaku odpovídajícímu výšce rtuťového sloupce 10 mm. Tomu odpovídá za normálních podmínek objem $v_0 = 2,58 \cdot 10^{-11}$ m³. Jde-li např. o argon, je hmotnost měřeného množství $m = 4,54 \cdot 10^{-11}$ kg.

Uvedená chyba se týká systematické chyby celé metodiky a použité aparatury. Při měření se uplatňují samozřejmě i náhodné vlivy. Měření se proto podle možnosti několikrát opakuje (změní se tlak a znovu vrátí na původní hodnotu). Přesnost se ještě posuzuje z hlediska náhodné chyby, která se stanoví na základě statistického zpracování příslušného souboru naměřených dat.

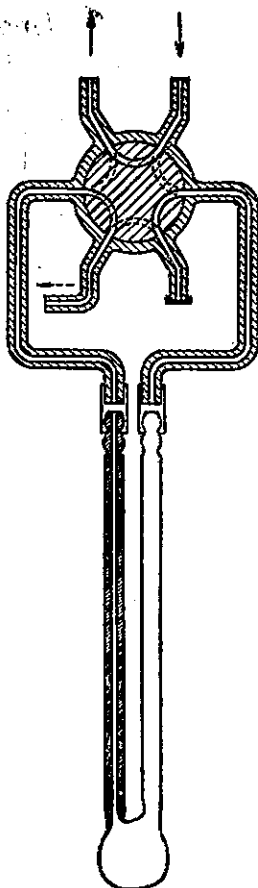
Při použití kapilár s malým průměrem (pod 0,5 mm) je třeba počítat s nepříznivým vlivem jevů známých z obecné problematiky měření kapilárních trubic (elektrostatický náboj, povrchové napětí, mikroskopické nečistoty apod.). Je proto vhodné povrch pracovního prostoru kapiláry upravit tak, aby vliv materiálu kapiláry na měření byl z hlediska zmíně-



13. Diagram pro posouzení přesnosti objemového stanovení plynů pomocí MacLeodova manometru a dalších zařízení obdobného typu
 $\mu_r(m)$ – maximální chyba hmotnosti měřeného plynu, $\mu_r(h)$ – maximální chyba v měření výšek h hladin rtuť, Δh – rozdíl hladin rtuť (diagram předpokládá $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$), d – průměr kapiláry

ných jevů co nejmenší. Byla popsána řada způsobů, z nichž lze doporučit naleptání skleněného povrchu zředěnou kyselinou fluorovodíkovou. Doporučuje se též užít rtuť vysoké čistoty (několikrát předestilované). Výroba všech popisovaných zařízení ze speciálních druhů skla (např. Simax, Sial, Pyrex atd.) je, vedle řady již uvedených metodických zdůvodnění, žádoucí také proto, aby bylo možno vizuálně sledovat jednotlivé analytické operace.

Pro orientační posouzení přesnosti měření za daných podmínek slouží diagram na obrázku 13 (Dubanský - Brůha, 1984). Vyjadřuje závislost relativní chyby hmotnosti a objemu měřeného plynu na Δh , na chybě $\mu(h)$ a na průměru kapiláry d . Vzhledem k tomu, že jde o orientační diagram, předpokládá se, že $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$. Čtení v diagramu je



14. Schéma připojení šesticestného ventilu k pyrolýzní nádobce

zřetelné z příkladu: pro $\Delta h = 100$ mm a průměr kapiláry (měřicí) $d = 0,3$ mm je normální měřený objem $v_0 = 0,93$ mm³; je-li chyba $\mu(h) = 0,4$ mm, je maximální chyba hmotnosti změřeného plynu $\mu_c(m) = 1,6$ %.

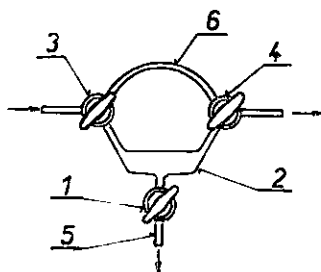
Reaktory pro tavení silikátových minerálů a hornin

Při stanovení plynů vázaných na silikátové horniny skla (přírodní i umělé) a další materiály, které se při ohřevu chovají obdobným způsobem z hlediska dále popisované metodiky, je třeba často užít tavení při vysokých teplotách (1 400 °C i více). Této experimentální techniky využívá více geochronologie než geochemie. Ze silikátových hornin je třeba kvantitativně izolovat např. při kalium-argonové metodě radiogenní

argon. Spolu s argonem se uvolňují i další plyny (např. přítomné v plyných inkluzích horninotvorných minerálů), jejichž stanovení je žádoucí při posuzování vzniku a vývoje geologických formací. Tato stanovení vyžadují izolaci tavicího prostoru od vzdušnin, a proto se aparatura před analýzou evakuuje. Dále jsou popsána dvě původní (autorem a spolupracovníky patentovaná) zařízení, prověřená dlouhodobě v geochemických a geochronologických laboratořích (Dubanský - Gottstein, 1966a).

15. „Lodička“ s plynově chromatografickou pipetou

1 — kapilární vakuový kohout, 2 — „lodička“, 3, 4 — trojcestné semikapilární kohouty, 5 — horní část měřicí kapiláry, 6 — spojovací rameno trubice pro nosný plyn



Reaktor s vnitřním ohřevem pomocí odporové spirály z molybdenového drátu

Pro nižší teploty (do $\approx 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) je možno použít reaktoru zobrazeného na schématu (obr. 7). Vzorek se vkládá spolu se spirálou, zhotovenou z odporového molybdenového drátu, do nádobky 4 z křemenného skla. Spolu s ochrannou nádobkou 3 (rovněž z křemenného skla) se tato část upíná k přívodním molybdenovým drátům (o průměru ca 2 mm), zataveným do hlavy reaktoru 1. Nejlépe se osvědčilo sklo Mosial; použít lze i jiná molybdenová skla. Tělo reaktoru 2 je spojeno s hlavou 1 vakuovým zábrusem a je opatřeno chladicím vodním pláštěm.

Pracovní postup: Reaktor, který je připojen trubicí 7 k dalším částem aparatury (na obr. 7 nejsou vyznačeny), se vyčerpá rotační a později difúzní vývěvou až na vakuum $1 \cdot 10^{-4}$ Pa (maximální hodnota; podle potřeby je možno pracovat i s nižším vakuem). Pak se postupně zvyšuje teplota odporové topné spirály, až dojde k potřebnému vytavení vzorku. Plyny a páry termicky uvolněné ze vzorku se mohou odčerpávat již popsáním postupem pomocí přístroje konstruovaného Dubanským a Hodkem (1965a,b) nebo se mohou sorbovat na aktivní uhlí apod., jak se často děje při geochronologických stanoveních radiogenního argonu (Dubanský, 1972, 1984). Reaktor byl použit pro tavení vzorku v přístroji argonometru, který slouží pro stanovení argonu v horninách (příl. XV, XVI).

Reaktor s vysokofrekvenčním ohřevem

Schéma reaktoru je na obrázku 8. Je možno jej použít i pro vysoké tavicí teploty, záleží na uspořádání aparatury, parametrech generátoru, materiálu tavicího kelímku atd. Při dále popisovaných podmínkách bylo dosaženo teploty až $\approx 1750^\circ\text{C}$ (Dubanský - Gottstein - Štochl, 1966).

Pracovní postup je patrný z popisu aparatury (obr. 8):

Vzorek se vkládá do kelímku 1 (z molybdenového plechu, wolframových slitin nebo vysoustruženého z grafitu apod.). Zavěšení kelímku na řetízku s wolframovou pružinou dovoluje vertikální posun pro zonální tavení. Konstrukce reaktoru dovoluje tavení vzorku ve vakuu. Aby bylo možno provést před analýzou odplynění kelímku 1 a evakuaci celého systému (reaktor je připojen trubicí 10 k další aparatuře), je navážené množství vzorku umístěno v nádobce 11, tzv. „fajfce“. Po odplynění kelímku 1 (např. při teplotě 200 nebo 500 $^\circ\text{C}$, podle materiálu) se otočením nádoby 11 o 180° vzorek převede do kelímku 1, který je přitom vyzdvižen až k ústí trubice 13. Reaktor se hotoví z běžných druhů chemických skel (Sial, Simax apod.), jen tělo reaktoru je z křemenného skla a plášť pro chladicí vodu 8 se vyrobí z umělé hmoty (např. plexisklo). Chladicí plášť 8 je připojen gumovým těsněním k zábrusu 7. Chladicí voda, přiváděná z boku do pláště 8, ochlazuje zábrus 7 a dále tělo reaktoru 6, po kterém stéká do výlevky 15.

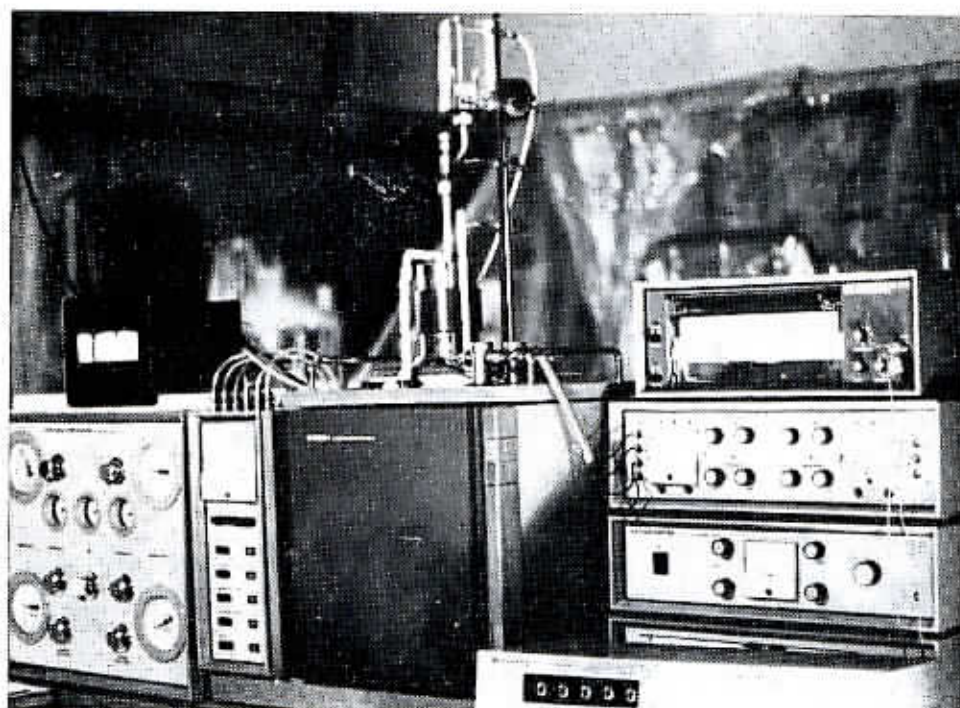
K tisku doporučil V. Zamarský

Literatura

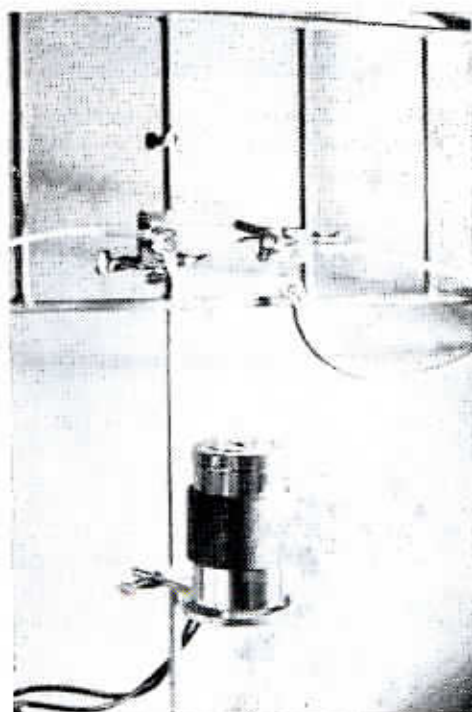
- Dubanský, A. (1963a): New apparatus for estimating the absolute age of rocks. — Technical Digest, 6, 47—52. Praha.
- (1963b): Určování absolutního stáří hornin kalium-argonovou metodou. — Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat.-přír. Věd, 16, 1—86. Praha.
- (1963c): Kalium-argonová metoda pro určování absolutního stáří hornin. — Rudy, 11, 15. Praha.
- (1964a): Přístroj pro stanovení argonu plynovou chromatografií. — Čs. patent č. 115 471. Praha.
- (1964b): Určování absolutního stáří hornin kalium argonovou metodou v hornické geologii. (Habilitační práce.) — Vysoká škola báňská, fakulta horn.-geologická, 1—180. Ostrava.
- (1965): Plynová chromatografie v geologii a úpravnictví. — Rudy, 13, 160—162. Praha.
- (1966b): Appareil pour la recherche de petites quantités de gaz, en particulier de gaz rares, par chromatographie gazeuse. — Francouzský patent č. 1 458 374. Paris.
- (1967a): Apparecchio per misurare piccoli quantitativi di gaz, din particolare gaz nobili, con l'ausilio della gazeromatografia. — Italský patent č. 775 934. Roma.

- (1967b): Přístroj pro stanovení malých množství plynů, zejména plynů vzácných, plynovou chromatografií. — Čs. patent č. 121 997. Praha.
 - (1969): Einrichtung zum Messen von Edelgasen in kleinen Mengen, insbesondere von Argon, aus Gesteinen. — Patent NSR č. 1 498 639. München.
 - (1970a): Laboratorní odporová elektrická pítka. Původcovské osvědčení a průmyslový vzor č. 3901. — Úřad pro patenty a vynálezy ČSSR. Praha.
 - (1970b): Zařízení pro uvolňování plynů z pevných látek pro chromatografické stanovení. — Čs. patent č. 134 962. Praha.
 - (1972): Apparatura dlja chromatografičeskogo opredelenija gazov v mineralach. — *Geochimija*, 4, 494—496. Moskva.
 - (1973): Radiogennyj argon, jeho genezis, opredelenije v primeneniji dlja geochimii i geochronologii ČSSR. — Doktorská disertační práce, Akad. nauk, SSSR. Moskva.
 - (1976): Způsob a zařízení k zajištění charakteru vazby stopových bituminózních látek a plynů v horninách. — Čs. patent č. 173 715. Praha.
 - (1980): Rubidium-stronciová metoda. — *Chem. Listy*, 74, 1185—1199. Praha.
 - (1982a): Pyrolyzéry pro stanovení bituminózních látek v horninách a minerálech plynovou chromatografií. — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), Ř. horn.-geol., 28, 1, 155—160. Ostrava.
 - (1982b): Laboratorní pítka. — *Chem. Listy*, 999—1001. Praha.
 - (1984): Stanovení radiogenního stáří kalium-argonovou metodou. (Geochronologická data z Českého masívu z oblasti ČSR.) — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), 30, 1, 137—170. Ostrava.
 - (1989): Radiační metamorfóza antraxolitu. — Sbor. geol. Věd. Technol. Geochem., 24, 31—67. Praha.
- Dubanský, A. - Brůha, O. (1984): Metody měření a přečerpávání malých množství plynů. — *Acta polytechn.* (Praha), Ř. II, 41—57. Praha.
- Dubanský, A. - Dubanská, V. (1976): Pirolityczna chromatografia gazowa do oznaczania bituminów i gazów w skalach. — *Arch. mineral.*, 32, 1, 80—94, Warszawa.
- Dubanský, A. - Dubanská, V. - Hejl, V. - Chalouš, F. - Kubát, J. - Maštálka, A. - Povondra, P. (1977): Chemism of radiolarian lydites from the Bohemian Massif region. — *Collec.* 42, 2300—2319. Praha.
- Dubanský, A. - Gottstein, O. (1964): Zařízení pro přesná měření malých množství plynů. — Čs. patent č. 111 635. Praha.
- (1966a): Přístroj pro stanovení malých množství vzácných plynů, zejména argonu. — Čs. patent č. 110 442. Praha.
 - (1966b): Zařízení pro termické uvolňování plynů z pevných materiálů s vnějším vysokofrekvenčním ohřevem. — Čs. patent č. 118 869. Praha.
 - (1968): Volumetrické stanovení radiogenního argonu. — *Chem. Listy*, 62, 37—56. Praha.
 - (1969): Přenosná laboratorní pítka. — Čs. patent č. 132 575. Praha.
- Dubanský, A. - Gottstein, O. - Březina, V. (1964a): Přístroj pro stanovení malých množství vzácných plynů, zejména argonu. — Čs. patent č. 110 442. Praha.
- (1964b): An apparatus for the determination of small amounts of rare gases, namely argon. — Anglický patent č. 1 012 667. London.
 - (1964c): Appareil notament pour la détermination de petite quantité de gaz dans les minéraux ou autre application. — Francouzský patent č. 1 356 715. Paris.
 - (1964d): Apparechio per determinare piccole quantità di gaz rari, particolarmente de arge. — Italský patent č. 95 597. Roma.

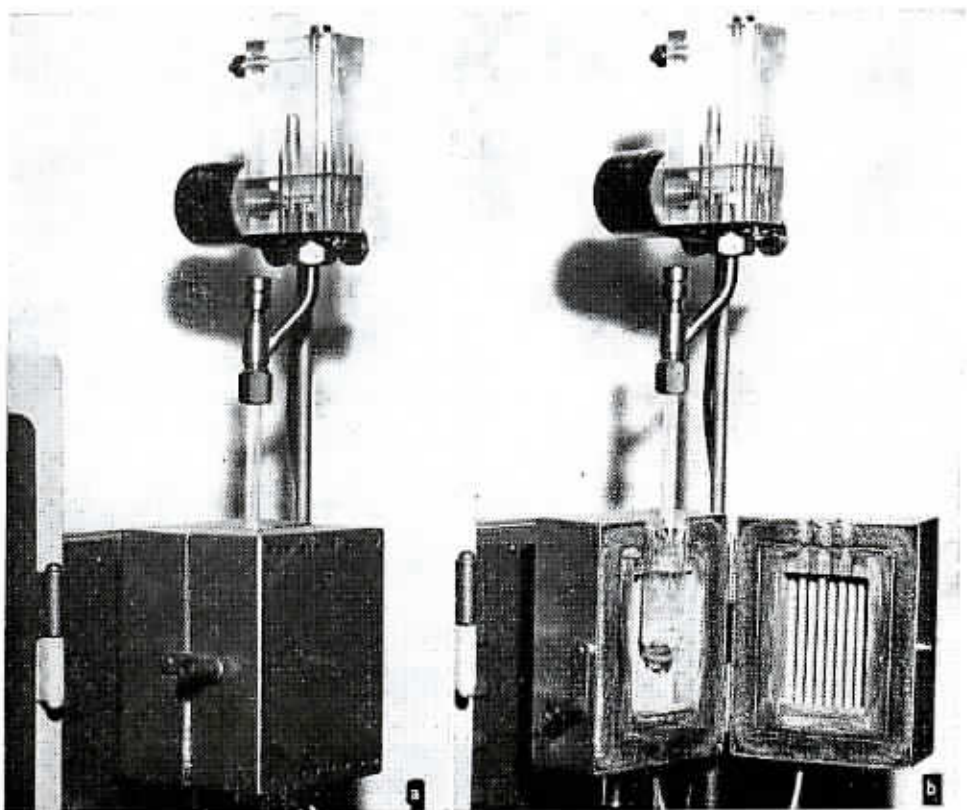
- Dubanský, A. - Gottstein, O. - Štochl, V. (1966): Tavení minerálů a hornin pomocí vysokofrekvenčního ohřevu. — Chem. Listy, 60, 1617—1621. Praha.
- Dubanský, A. - Hejl, V. (1976a): The study of geochemical processes based on D/H ratios in constitutional water. — International Geol. Congress. Sydney.
- (1976b): According to the variations of the isotopic D/H ratio in minerals are solved the geochemical problems of granitoids of the Bohemian Massif. — Fourth European colloquium of geochronology, cosmology, and isotope geology. Amsterdam.
- Dubanský, A. - Hodek, J. (1965a): Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů. — Čs. patent č. 116 240. Praha.
- (1965b): Přístroj pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů. — Chem. Listy, 59, 1230—1231. Praha.
- Dubanský, A. - Jahoda, K. - Habersbergerová, A. (1987): Antraxolit z barrandienské části Českého masívu. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 22, 9—50. Praha.
- Dubanský, A. - Kašparová, D. - Kubát, J. (1972): Stanovení obsahu těkavých složek v grafitech pomocí pyrolýzní plynové chromatografie. — Rudy, 3, 81—86. Praha.
- Dubanský, A. - Pudilová, M. (1969): Obsah deuteria ve slídách a amfibolech hornin středočeského plutonu. — Chem. Listy, 63, 1020—1036. Praha.
- Dubanský, A. - Zamarský, V. (1982): Metody jaderné geochronologie. — Vysoká škola báňská v Ostravě, horn.-geol. fak. (Skripta.) 1—79. Ostrava.
- (1985): Geochemie. Díl II. Metody jaderné geochronologie a geochemie izotopů. — Vysoká škola báňská v Ostravě, horn.-geol. fak. (Skripta.) 1—82. Ostrava.



1. Plynový chromatograf Chrom 4 [Laboratorní přístroje, Praha] s instalovaným pyrolyzáčem s cínovou lázní a automatickým podavačem



2. Pyrolyzátor s plynově chromatografickou pipetou a laboratorní odporovou pískou [čs. patent č. 132 575]
Foto A. Dubanský

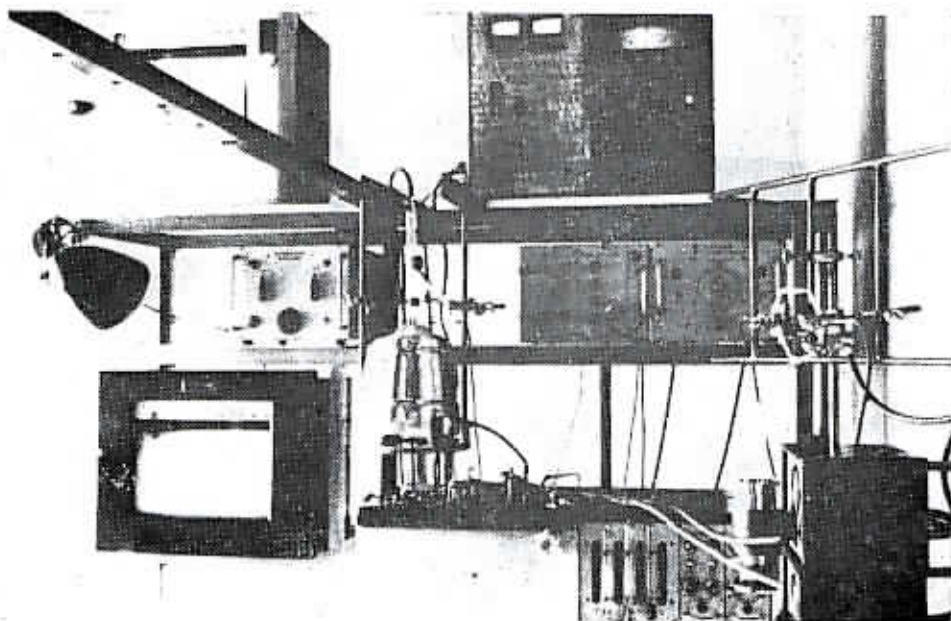


1. Pyrolyzér komorového typu s cínovou lázní a automatickým podavačem (a — s uzavřenou odporovou pískou, b — s otevřenou odporovou pískou) Foto J. Kubát



2. Laboratorní odporová pírka s chladicím vodním pláštem [upraveno podle řs. patentu ř. 132 575]

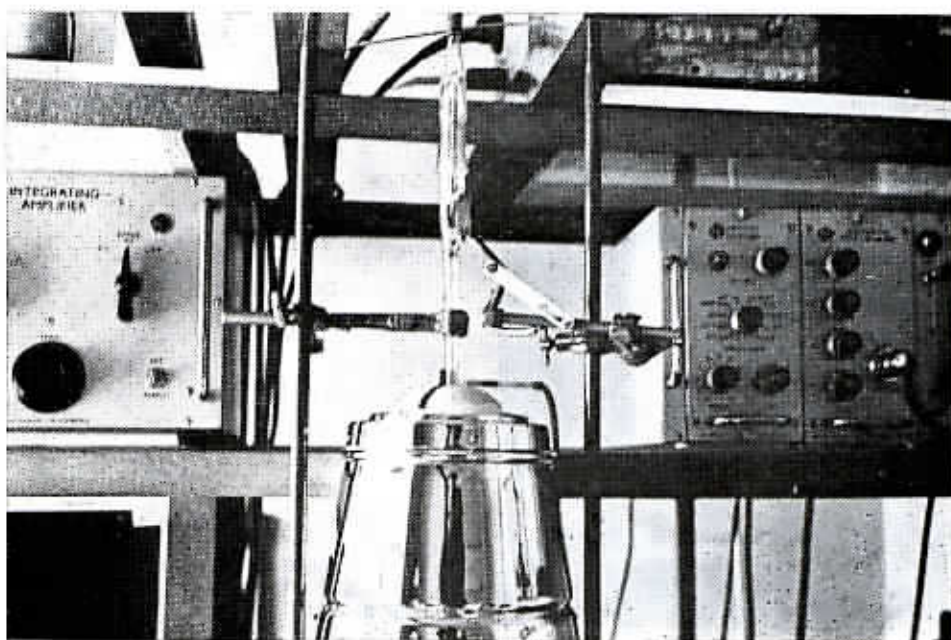
Foto A. Dubanský

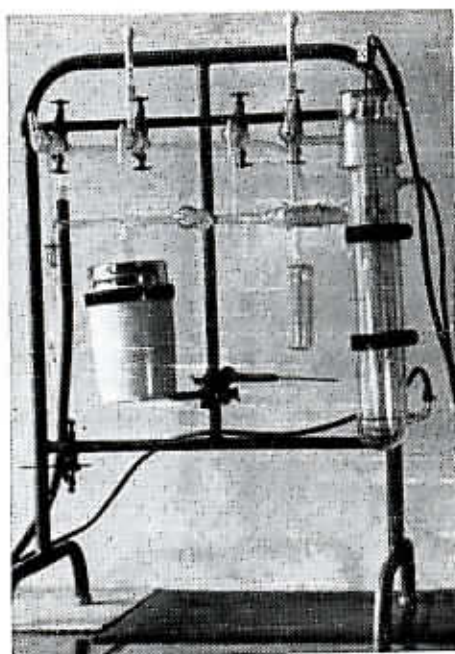
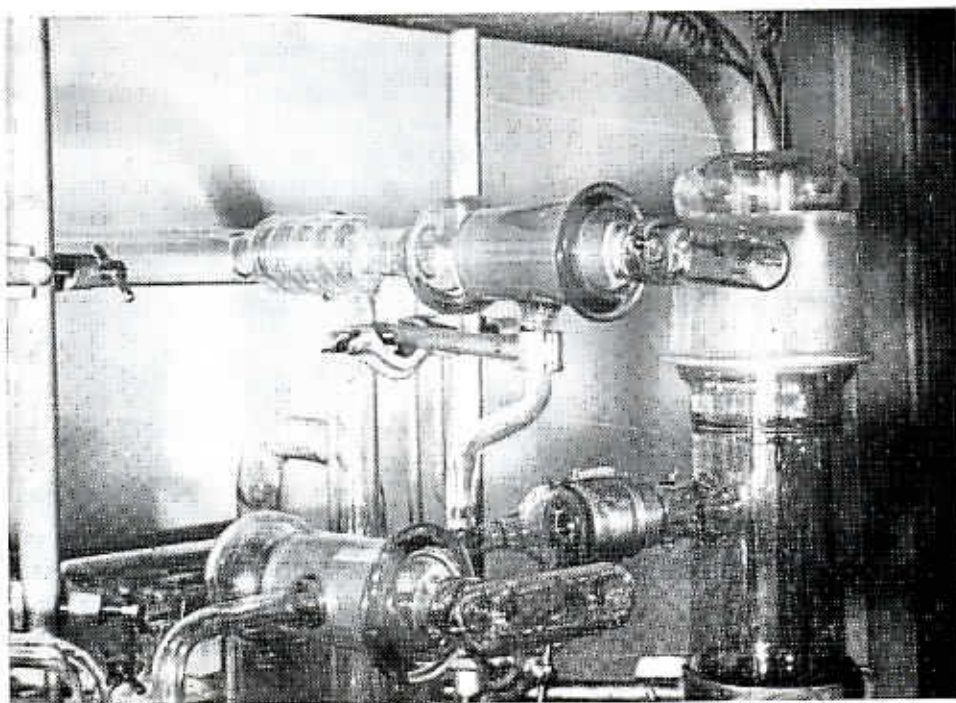


1. Plynový chromatograf Phanchromatograph (fa Pye Unicam Ltd.) s instalovaným pyrolyzérem komorového typu pro Fe-kerámky s magnetickým ovládacím zařízením [střední část obrázku] a s pyrolyzérem s plynově chromatografickou pipetou [vpravo]

2. Detail střední části snímku 1

Foto A. Dubanský

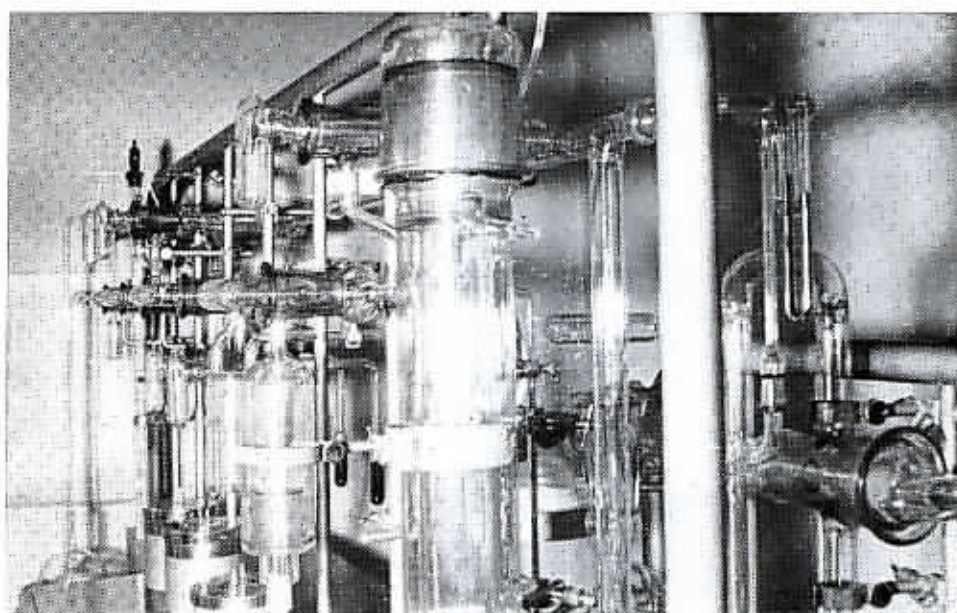




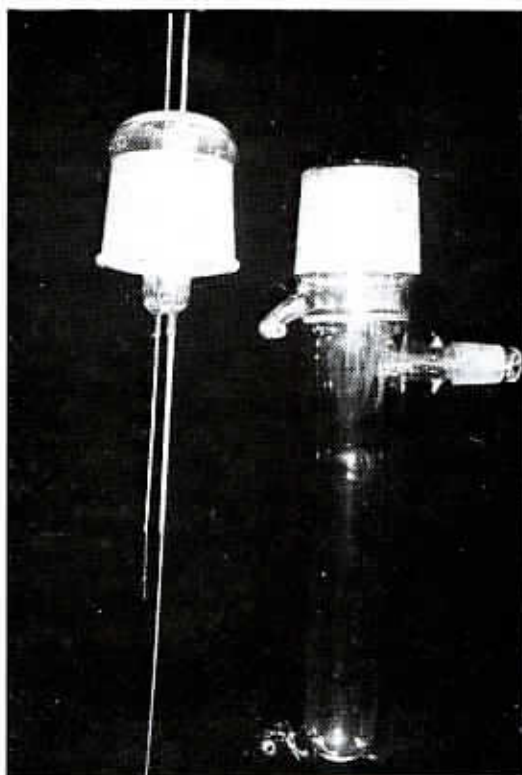
1. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) vzorků aluminosilikátových hornin s odporovou topnou spirálou; detail bíavý reaktoru (sklo Mosial), připojený spolu s vyzo- kovakuvými kohouty pomocí dilatač- ních vlnoveč (sklo Simax) k aparatuře pro stanovení plynů v horninách

2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) s odporovou spirálou, připojený k aparatuře pro izolaci vody a plynů z hornin (sklo Simax)

Foto A. Dubanský

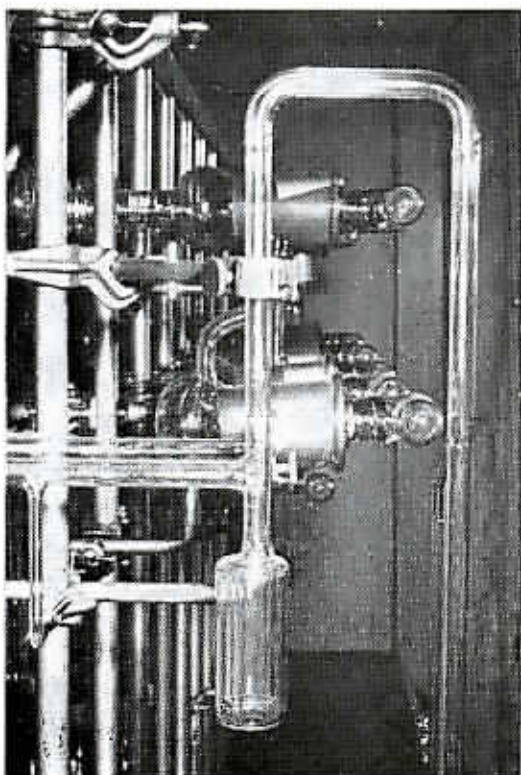


1. Hlavice a tělo reaktoru pro tavení vzorků alumosilikátových hornin pomocí odporové topné spirály (hlavice sklo Mosial, tělo reaktoru sklo Simax), čs. patent č. 119 275



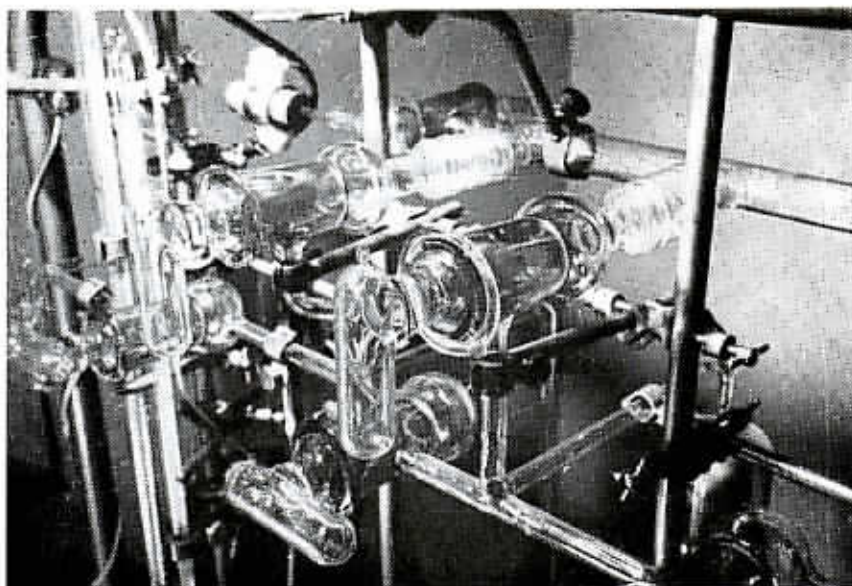
2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) pomocí odporové topné spirály, připojený k aparatuře pro izolaci plynů z hornin

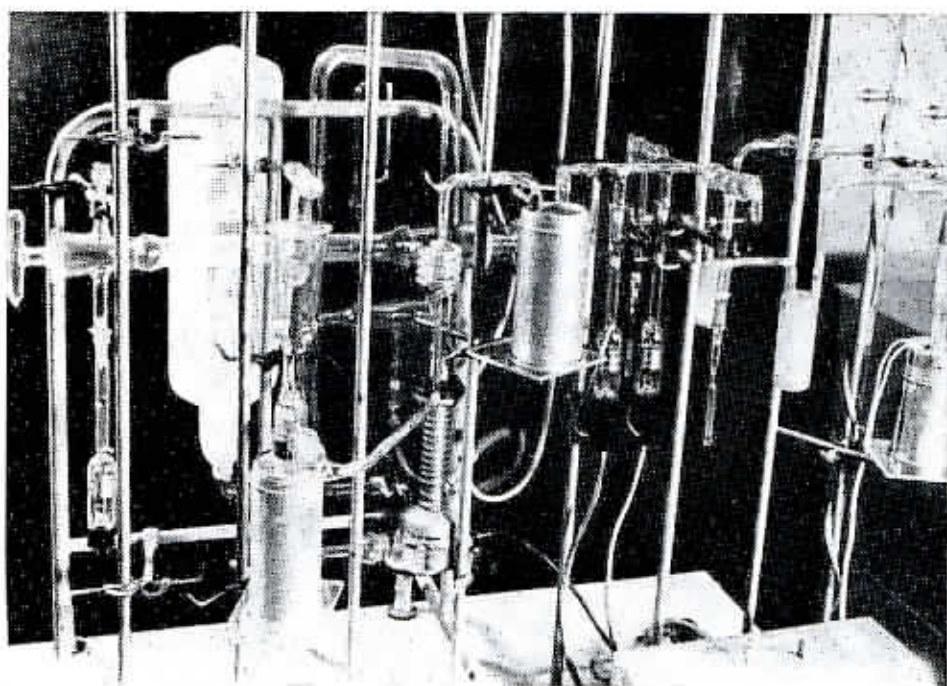
Foto A. Dubanský



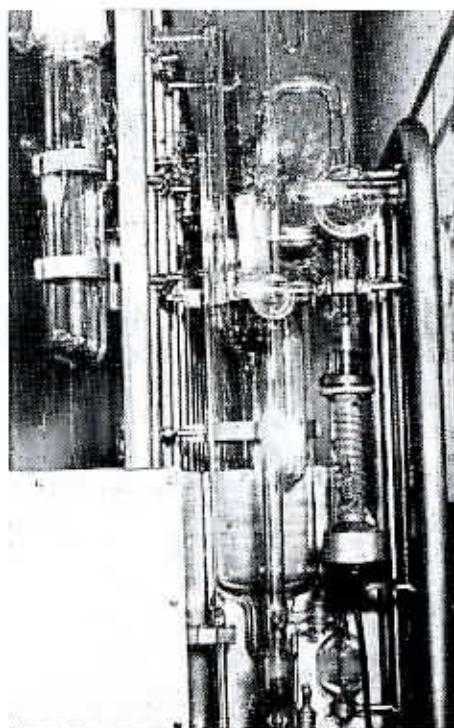
1. Detail sestavy vysokovakuových kohoutů u aparatury pro izolaci plynů z hornin

2. Detail vysokovakuové části aparatury pro izolaci plynů z hornin [součást nápuštění systému pro přečerpávání a volumetrické měření plynů] Foto A. Dubanský

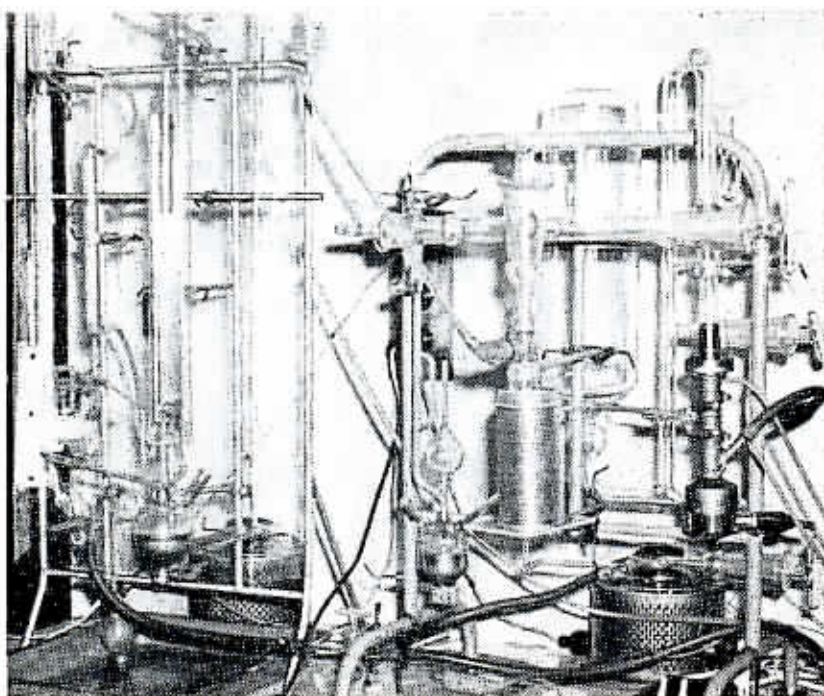




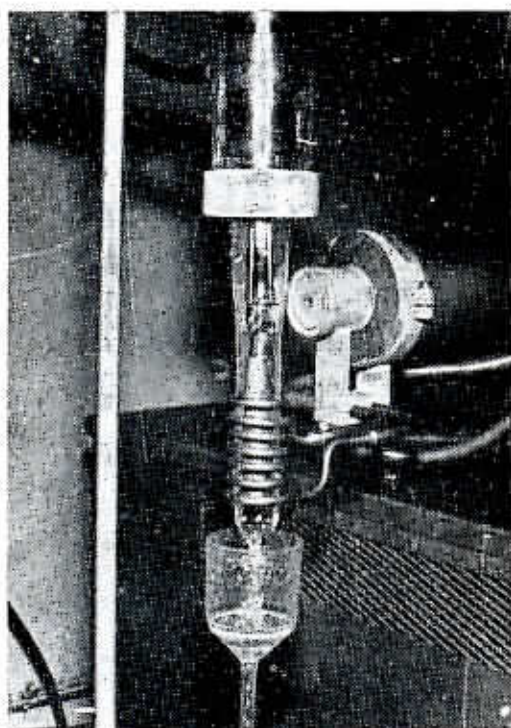
1. Aparatura pro izolaci vody a plynů z hornin s pomocným vakuovým agregátem
Foto M. Pudilová



2. Reaktor pro pyrolýzu (tavení) pomocí odporové topné spirály (vlevo) s pomocným vysokovakuovým agregátem (vpravo)
Foto A. Dubanský



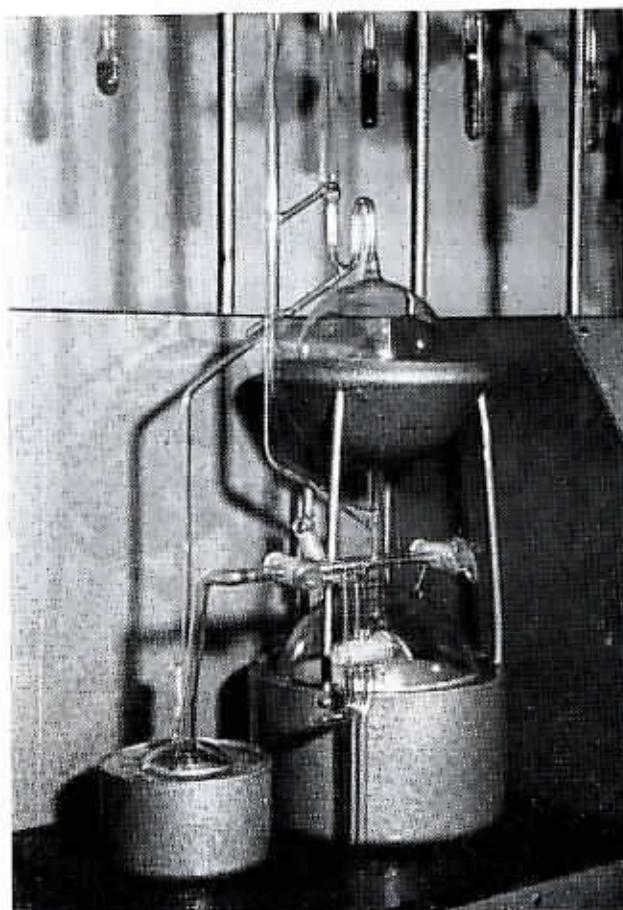
1. Aparatura pro kontinuální přečerpávání a měření malých množství plynů podle A. Dubanského a J. Houdka [čs. patent č. 118 210] (vlevo) s pomocným vysokovakuovým agregátem (vpravo)



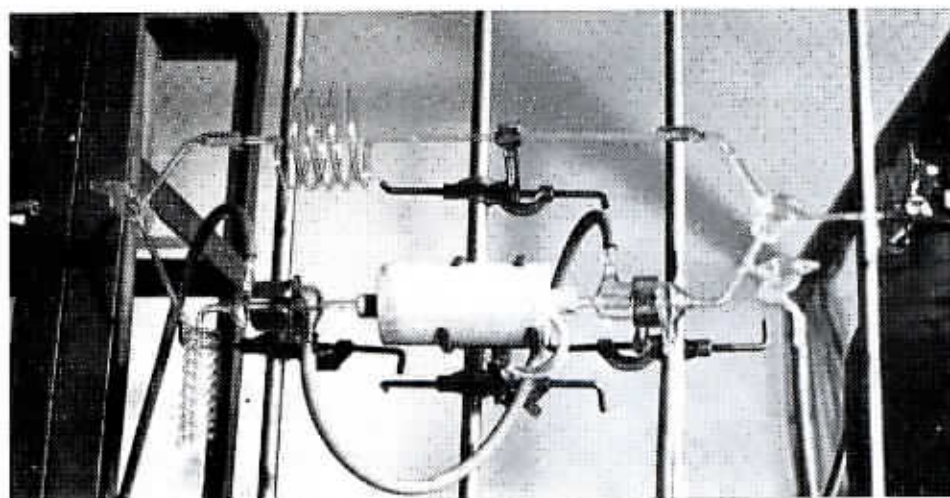
2. Detail reaktoru pro pyrolýzu pomocí vysokofrekvenčního ohřevu [čs. patent č. 118 869]; chladicí voda stéká po vnější straně těla reaktoru a chladí zčásti i spirálu vysokofrekvenčního ohřevu, opětnou ještě vnitřním chlazením

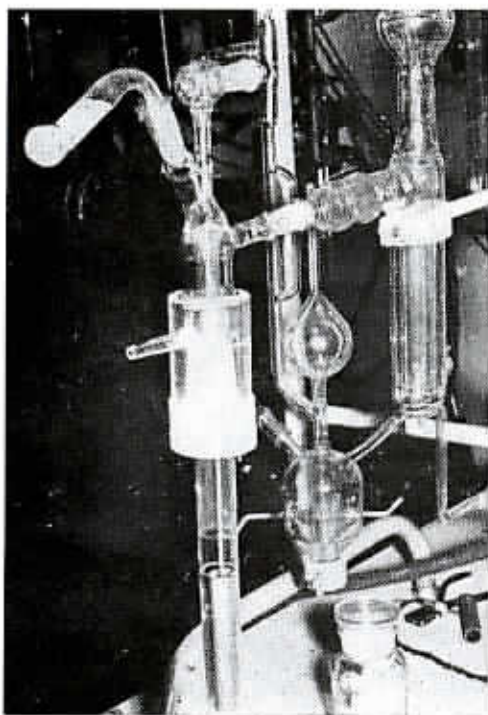
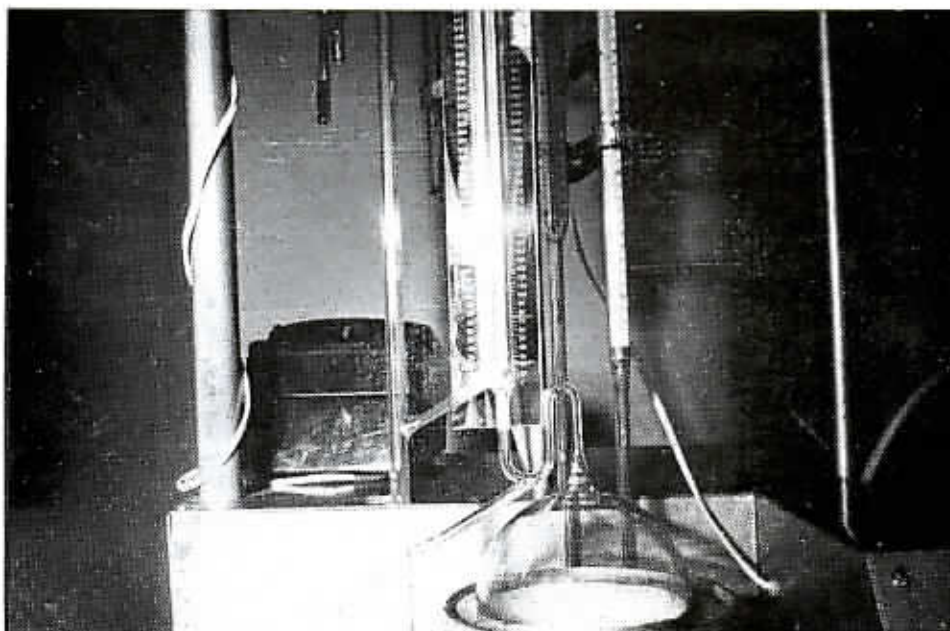
Foto A. Dubanský

1. MacLeodův manometr ve
speciální úpravě (čs. pa-
tent 111 635), sklo Smax



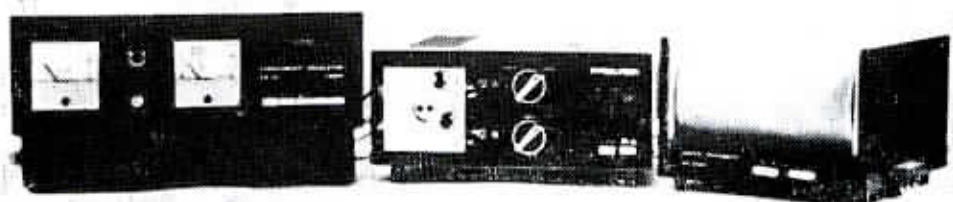
2. Pyrolyzátor s plynově chro-
matografickou pipetou
(čs. patent 134 962), sklo Sial,
trubice umístěná v
odporové topné peci se
hotoví z křemenného skla
Foto A. Dubanský





1. Detail měřicí části MacLeodova manometru ve speciální úpravě (čs. patent č. 111 635)

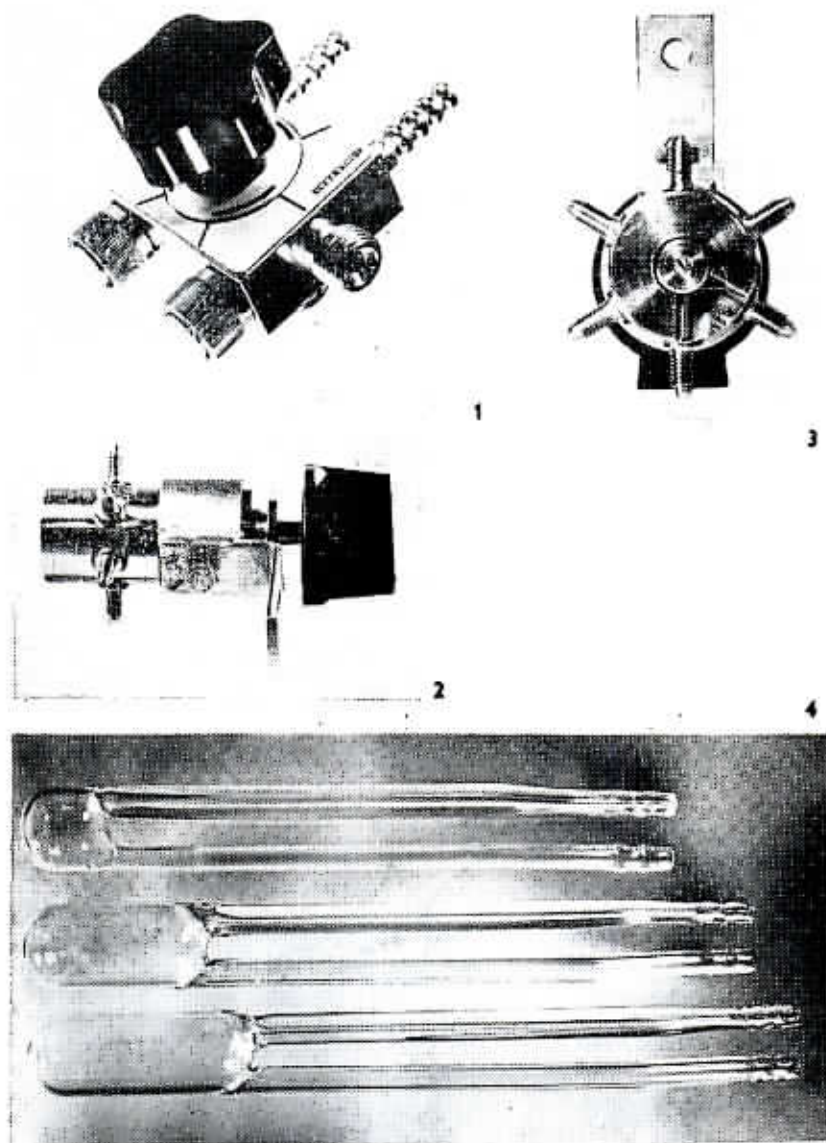
2. Reaktor pro pyrolýzu pomocí vysokofrekvenčního ohřevu (čs. patent č. 118 869); vpravo MacLeodův manometr v běžné komerční úpravě Foto A. Dubanský



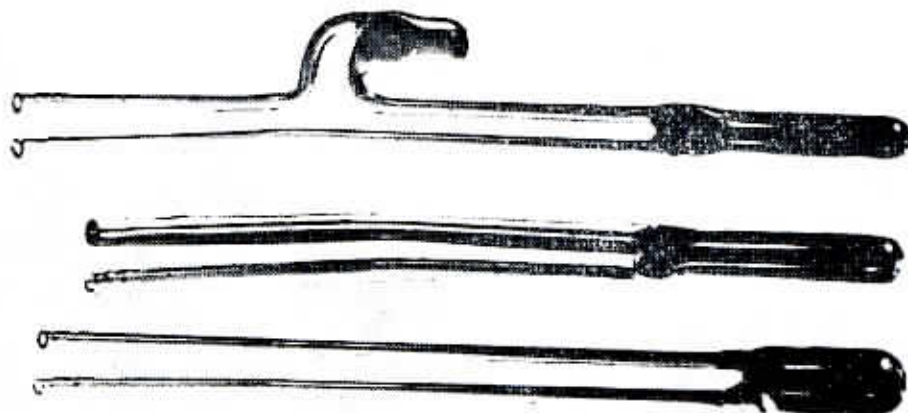
1. Pyrolyzér podle A. Dubanského [uprostřed funkční vzor] s grafickým programátorem GP 1, výrobek Vývojových dílen ČSAV, Praha

2. Pyrolyzér podle A. Dubanského, výrobek Vývojových dílen ČSAV, Praha
Foto Vývojové dílny ČSAV



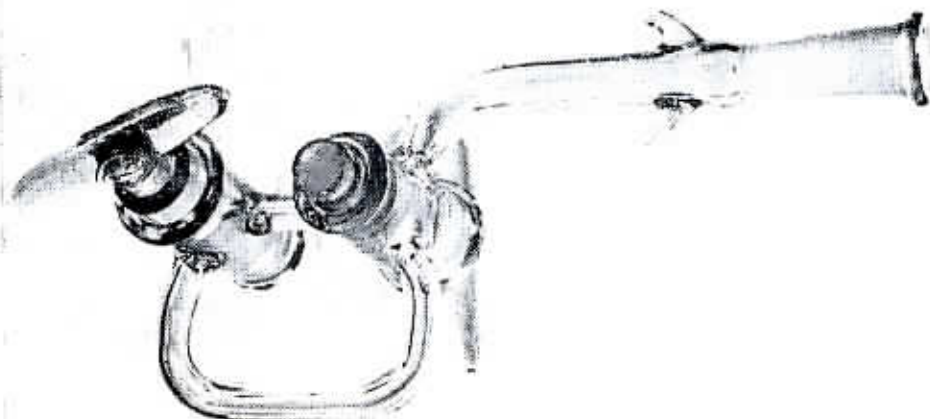


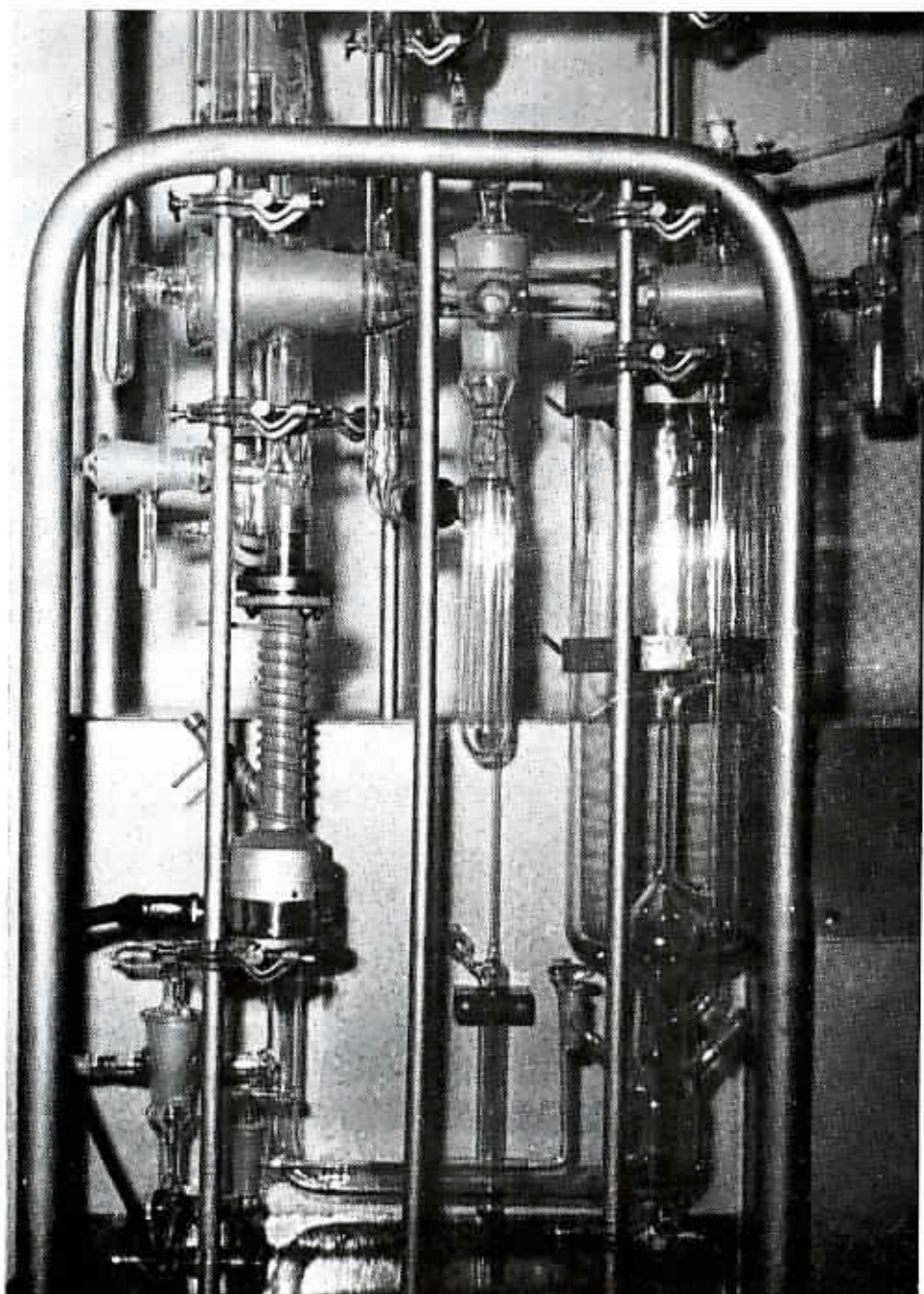
1. Šesticestný ventil pro plynově chromatografickou analýzu, firma Carlo Erba, Miláno, katalogové č. 0850.33312
2. Šesticestný ventil JC pro plynově chromatografickou analýzu, Laboratorní přístroje, Praha
3. Šesticestný ventil ND 25 pro plynově chromatografickou analýzu, Laboratorní přístroje, Praha
4. Pyrolýzní nádobky různých velikostí [sklo Simax] Foto A. Dubanský



1. Pyrolýzní nádobky různých typů; nahoře nádobka s odliučovačem pro kondenzovanou vodu, uvolněnou ze vzorku v průběhu pyrolýzy (křemenné sklo)

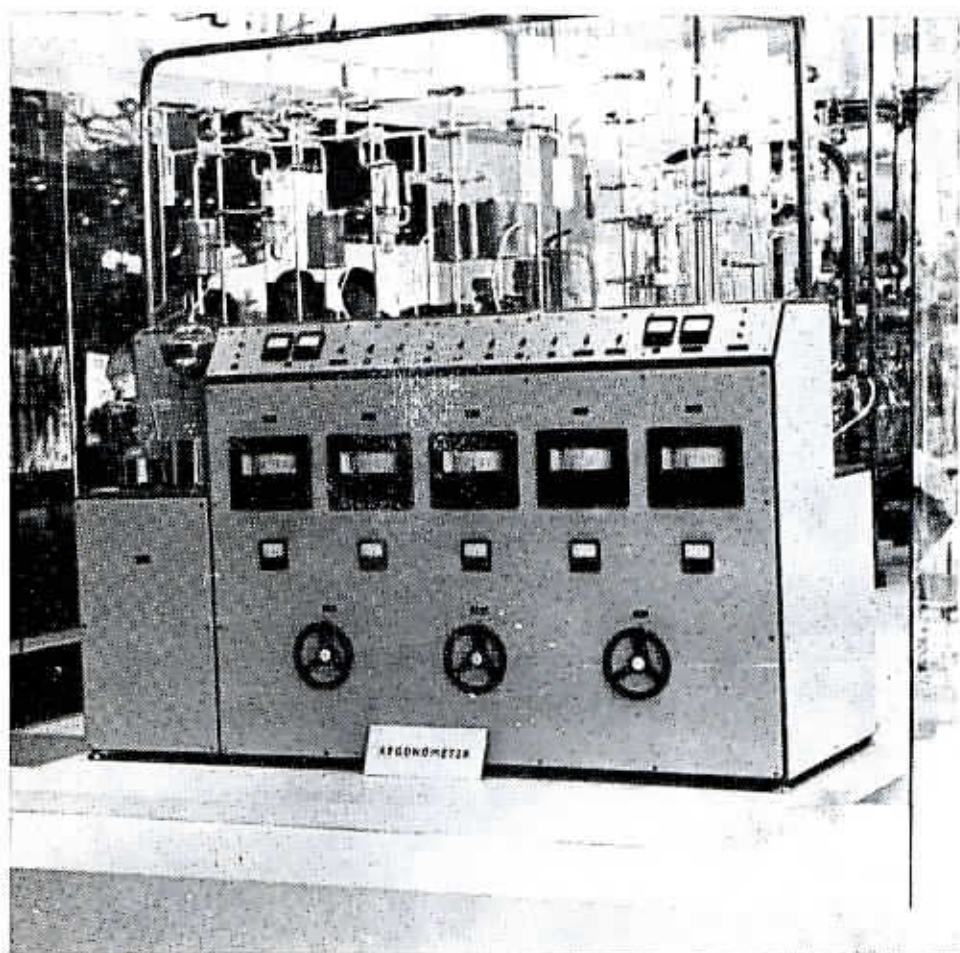
2. Plynově chromatografická pipeta pro dávkování malých množství plynů (sklo Simax)
Foto A. Dubanský



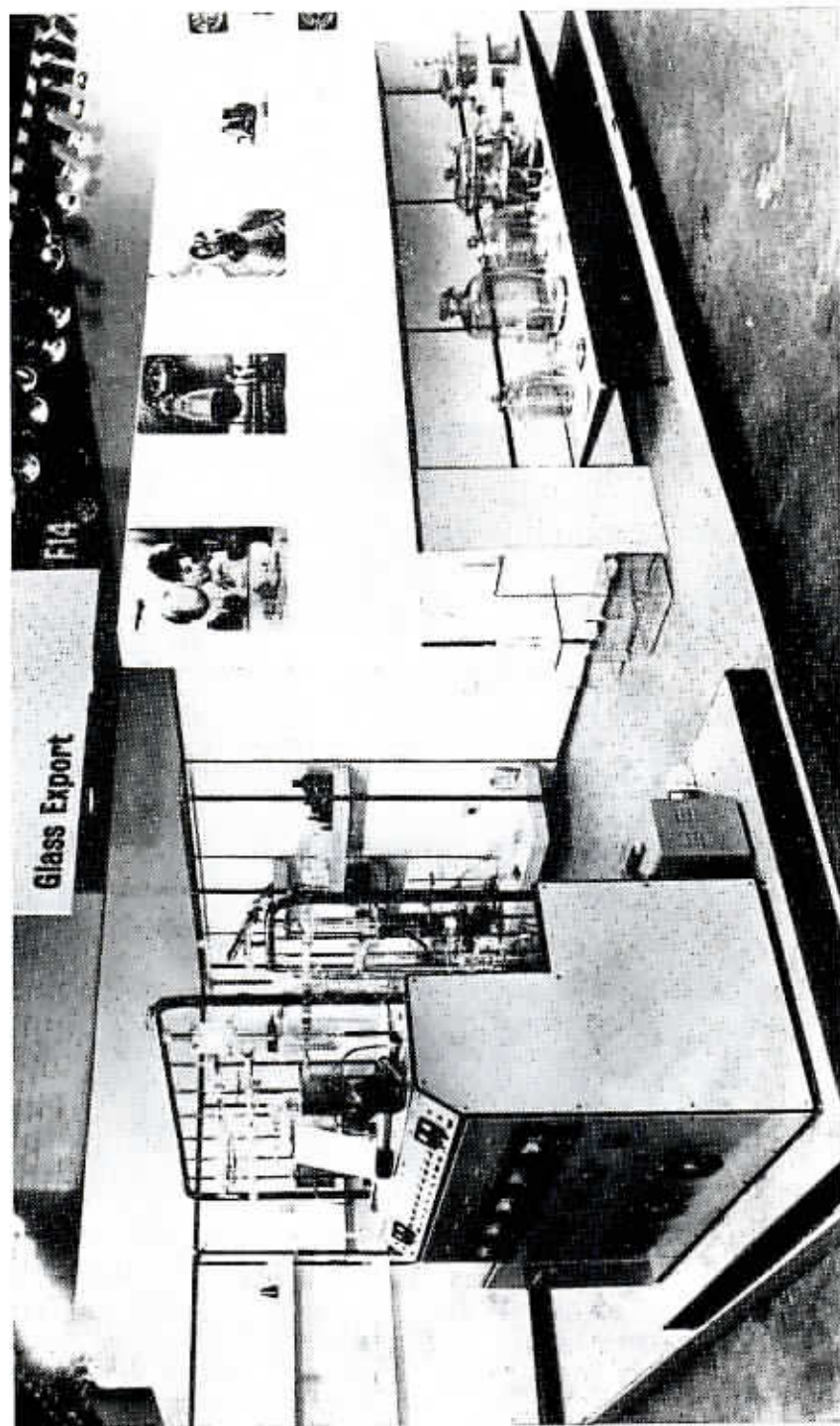


Pomocný vysokovakuový agregát s MacLeodovým manometrem v běžné komerční úpravě
(sklářny Kavalier, n. p., Sázava n. Sázavou)

Foto A. Dubanský



Přístroj argonometr, výrobek sklárny Kavalier, n. p., Sázava n. Sázavou [expozice na
Brněnském veletrhu] Foto A. Dubanský



Přístroj argonometr, výrobek skláren Kavalier, n. p., Sázava n. Sázava (expozice na výstavě laboratorních přístrojů Labex v Londýně)
Foto A. Dubanský

Determination of small quantities of gases and volatile components of caustobioliths in geochemistry and mining

(Summary of the Czech text)

Alois Dubanský

Received February 6, 1987

The author describes laboratory methods and apparatuses developed by himself and his co-workers for the determination of minor quantities of gases and volatile pyrolysis products of caustobioliths isolated from minerals and rocks. The analytic methods were divided into two major parts:

- 1) for determination of pyrolysis products in caustobioliths using pyrolysis gas chromatography,
- 2) for volumetric gas-chromatographic determination of small quantities of gases pyrolytically liberated from minerals and rocks.

The first group of laboratory procedures is subdivided according to the quantity of components detected by gas chromatography. Various pyrolyzers were developed for these purposes. When the contents of bitumens in the rocks are ultralow (ppb) it is recommended to use a special construction of the pyrolyzer allowing greater test portions (tens of grams). In addition to several chamber-type pyrolyzers, two constructions of reactors for the melting of aluminosilicate rocks in a vacuum are described. This apparatus works either with heating with the aid of a spiral with a resistance wire (up to ≈ 1400 °C) or with high-frequency heating (up to ≈ 1750 °C).

For repumping and measuring of small quantities of gases a perfected construction of MacLeod's manometer in combination with Töpler's pump and a special apparatus for continual repumping of gases (Dubanský - Hodek, 1965a,b) has been used.

The apparatuses described were tested by the author during long-lasting operation in geochemical and geochronological laboratories. The new construction elements and whole complexes of instruments were patented in Czechoslovakia, Great Britain, the Federal Republic of Ger-

many, France, Italy, and other countries. The work is complemented by ample photographic documentation of the developed instruments and by schematic diagrams. After checking the accuracy and sensitivity of the volumetric determination of small quantities of gases, these problems are discussed from the error theory point of view.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of text-figures

1. Diagram of chambre-type pyrolyzer [pyrolysing device] with tin bath and automatic feeder.
1 — closure of channel of storage tank, 2 — tube for entrance of carrier gas, 3 — reservoir [channel] for Sn crucibles with sample, 4 — electromagnetic feeder [attached to time switch, not shown in figure], 5 — coil of feeder, 6 — rod of feeder, 7 — channel (union elbow), 8 — feed tube of pyrolyzer [made of quartz glass], 9 — capillary outlet tube for carrier gas with gaseous pyrolysis products, 10 — chambre of pyrolyzer with tin bath, 11 — electric resistance oven, 12 — thermocouple.
2. Diagram of chambre-type pyrolyzer with tin bath and simple lifter of crucibles.
1 — evaluation cock, 2 — spindle with finger board for sliding the chain of crucible carrier containing sample, 3 — chain of carrier, 4 — bowl with grinding in for inserting of sample, 5 — carrier of crucible with sample, 6 — three-way cock for introduction of gas carrier [or aeration of apparatus], 7 — guide tube for passage of falling crucible with sample, 8 — feeding tube [of quartz glass] with pyrolyzer chambre for tin bath, 9 — drain off tube for carrier gas with gas pyrolysis products, 10 — electric resistance oven; A—A' — section across upper part of pyrolyzer.
3. Diagram of chambre-type pyrolyzer with tin bath for Fe crucibles with magnetic controlling device.
1 — introduction of carrier gas (can also serve for evacuation), 2 — Fe-crucible with sample, 3 — supply tube of pyrolyzer, 4 — chambre of pyrolyzer with tin bath, 5 — outlet tube for carrier gas with gaseous products of pyrolysis, 6 — stable magnet with operating device, 7 — electric resistance oven, 8 — thermocouple.
4. Diagram of pyrolyzer with gas chromatography pipette.
1 — quartz glass tube for test portion of sample, 2 — pull on electric resistance oven, 3, 4 — vacuum ground joints with cooling jacket, 5 — vacuum cock with evacuation junction, 6, 7 — three-way cocks, 8 — spiral condenser for freezing out of water vapours, 9 — connecting tube, 10 — dilatation spiral.
5. Diagram of pyrolyzer with gas-chromatographic pipette and pyrolysis vessel.
1, 2 — three-way cocks, 3 — vacuum cock for evacuation, 4 — electric resistance oven (same type as in fig. 16, allowing its hand-operated taking off even during pyrolysis from vessel containing sample), 5 — pyrolysis vessel [of quartz glass].
6. Diagram of apparatus for pyrolysis gas chromatography with pyrolyser for great test portions of sample.
1 — supply of carrier gas [A — argon], 2 — control system of pressure and passage of carrier gas, 3 — rotameter, 4 — distributing valve, 5 — six-way valve, 6 —

vacuum valve, 7 — blinded arm of six-way valve, 8 — pyrolysis vessel with sample, 9 — electric resistance oven, 10 — thermostat of column of gas chromatograph, 11 — chromatographic column, 12 — preheating branch of chromatographic column, 13 — connecting tube, 14 — supply of air into detector, 15 — flame ionization detector (FID), 16 — supply of hydrogen into detector, 17 — programmer of thermostat temperature column, 18 — line recorder of detector, 19 — line detector of heating temperature of oven, 20 — programmer of temperature in oven; arrows indicate direction of flow of carrier gas in first phase of analysis, when vessel containing sample is evacuated.

7. Diagram of reactor for sample pyrolysis with resistance heating spiral (Czechoslovak patent 119 275).

1 — head of reactor (glass Mosial), 2 — supply Mo-wires, 3 — protection vessel of quartz glass, 4 — vessel with heating spiral for sample, 5 — fasteners for attachment of heating spiral, 6 — supply of cooling water, 7 — tube for escape gases and vapour [pyrolysis products] into other parts of apparatus (not indicated in figure) for their determination, 8 — body of reactor with water cooling jacket, 9 — "overflow" tube for cooling water circulation.

8. Diagram of reactor for sample pyrolysis with high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869).

1 — crucible for test portion sample (prepared of molybdenum or graphite), 2 — clamping spring (usually of tungsten wire), 3 — "body" of head of reactor (produced e.g. of Simax glass), 4 — spindle (produced by modification of vacuum cock) with Pt-chain for moving of crucible, 6 — reactor body of quartz glass, 7 — vacuum ground joint, 8 — cooling jacket of synthetic matter, e.g. Perspex (acrylic plastic) (water cooling ground joint 7 and body of reactor 6, on which sample flows down during melting into bowl 15), 9 — threads of inductor of high frequency heating, 10 — tube with vacuum ground joint for attachment of other parts of apparatus and draining off of gases and vapour liberated from sample by pyrolysis, 11 — "pipe", i.e. a vessel for test portion of analyzed sample, 12 — vacuum ground joint, 13 — receiving hopper for transfer of sample with "pipe" 11 into crucible 1, 14 — guide glass ring attached by thickening of walls of tube in head of reactor, 15 — cooling-water bowl.

9. Diagram of MacLeod's current type of manometer.

1 — measuring capillary, 2 — comparing capillary, 3 — vessel for repumping of gases, 4 — reservoir of mercury, 5 — carrier tube for attachment to apparatus, 6 — three-way capillary controlling cock.

10. Diagram of MacLeod's special-type manometer.

1 — measuring capillary, 2 — comparing capillary, 3 — vessel for repumping, 4 — mercury reservoir, 5 — connecting joint, 6 — U-shaped closing, 7 — carrier tube for attachment to apparatus, 8 — auxiliary reservoir of mercury, 9, 10, 11 — operating three-way capillary cocks (Czechoslovak patent 111 635).

11. Diagram of measurements with MacLeod's manometer.

h_1, h_2, h_3 — level of mercury surface.

12. Diagram of apparatus for continual repumping and measuring of small quantities of gases according to A. Dubanský and J. Hodek (Czechoslovak patent 116 240).

1 — vacuum cock with tube for attachment to apparatus, 2 — diffusion degree of mercury vapour pump with water cooling jacket, 3 — jet of diffusion pump, 4 — resistance wire of heating jacket with asbestic insulation, 5 — supply tubes for mercury vapours, 6 — vessel for mercury boiling, 7 — electric heating vessel, 8 — semicapillary tube of mercury drop pump, 9 — cooling water jacket, 10 — junction

- of semicapillary tube, 11, 12 — connecting tube, 13 — operating three-way capillary cock, 14 — mercury reservoir, 15 — evacuation tube, 16 — measuring capillary, 17 — comparison capillary, 18 — distillation safety head of mercury drops, 19 — vacuum cock with tube for attachment to air pump (rotation and diffusion).
- Diagram evaluating the accuracy of volume determination of gases using MacLeod's manometer and other similar appliances.
 $\mu_r(m)$ — maximum error in mass of measured gas, $\mu(h)$ — maximum error of height h of levels of mercury, Δh — difference of mercury levels (diagram assumes $h_2 - h_1 = h_3 - h_1 = \Delta h$), d — diameter of capillary.
 - Diagram of attachment of six-way valve to pyrolysis vessel.
 - "Boat" with gas chromatography pipette.
 1 — capillary vacuum cock, 2 — "boat", 3, 4 — three-way semicapillary cocks, 5 — upper part of measuring capillary, 6 — connective arm of tube to gas carrier.

Explanation of plates

Pl. I

- Gas chromatograph Chrom 4 (Laboratory apparatuses, Prague) with installed pyrolyzer with tin bath and automatic feeder.
- Pyrolyzer with gas chromatographic pipette and laboratory resistance oven (Czechoslovak patent 132 575).
Photos by A. Dubanský

Pl. II

- Chambre-type pyrolyzer with tin bath and automatic feeder (*a* — with closed resistance oven, *b* — with open resistance oven).
Photo by A. Kubát
- Laboratory resistance oven with cooling water jacket (modified according to Czechoslovak patent 132 575).
Photo by A. Dubanský

Pl. III

- Gas chromatography (firm Pye "Panchromatograph") with installed chambre-type pyrolyzer for Fe-crucibles with operating apparatus (central part of photograph) and with pyrolyzer with gas chromatographic pipette (to the right).
- Detail of middle part of photograph 1.
Photos by A. Dubanský

Pl. IV

- Reactor for pyrolysis (melting) of samples of aluminosilicate rocks with resistance heating spiral; detail of head of reactor (glass Mosial) attached together with high-vacuum cocks using dilatation wavy glass appliances (glass Simax) to apparatus for determination of gases in rocks.
- Reactor for pyrolysis (melting) with resistance spiral, attached to apparatus for isolation of water and gas from rocks (glass Simax).
Photos by A. Dubanský

Pl. V

- Head and body of reactor for melting of samples of aluminosilicate rocks using resistance heating spiral (head of Mosial glass, body of reactor Simax glass), Czechoslovak patent 119 275.
- Reactor for pyrolysis (melting) using resistance heating spiral attached to the apparatus for isolation of gases from the rocks.
Photos by A. Dubanský

Pl. VI

1. Detail of system of high-vacuum cocks on apparatus for insulation of gases from rocks.
2. Detail of high-vacuum part of apparatus for insulation of gases from rocks (part of let in system for repumping and volumetric measurements of gases).

Photos by A. Dubanský

Pl. VII

1. Apparatus for insulation of water and gases from rocks with auxiliary vacuum aggregate. Photo by M. Pudilová
2. Reactor for pyrolysis (melting) using resistance heating spiral (on the left) with auxiliary high-vacuum aggregate (on the right). Photo by A. Dubanský

Pl. VIII

1. Apparatus for continual repumping and measurement of small quantities of gases according to Dubanský and Hodek [Czechoslovak patent 116 240] (on the left) with auxiliary high-vacuum aggregate (on the right).
2. Detail of reactor for pyrolysis using high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869); cooling water flows down on outer side of body of reactor and partly cools also the spiral of high-frequency heating, with has in addition internal cooling. Photos by A. Dubanský

Pl. IX

1. MacLeod's manometer, special modification (Czechoslovak patent 111 635), Simax glass.
2. Pyrolyzer with gas-chromatographic pipette (Czechoslovak patent 134 962), Sial Glass, tube placed in resistance furnace is made of quartz glass.

Photos by A. Dubanský

Pl. X

1. Detail of measuring part of MacLeod's manometer, special modification [Czechoslovak patent 111 635].
2. Reactor for pyrolysis using high-frequency heating (Czechoslovak patent 118 869); on the right current commercial modification. Photos by A. Dubanský

Pl. XI

1. Pyrolyzer after A. Dubanský [functional sample in the centre] with graphic programmer GP 1, product of the atelier of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha.
2. Pyrolyzer according to A. Dubanský, product of the atelier of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha. Photos by the atelier of the ČSAV

Pl. XII

1. Six-way valve for gas chromatographic analysis, firm Carlo Erba, Milano, catalogue no. 0850.33312.
2. Six-way valve JC for gas-chromatographic analysis. Product of Laboratory apparatuses, Prague.
3. Six-way valve ND 25 for gas-chromatographic analysis. Product of Laboratory apparatuses, Prague.
4. Pyrolysis vessels of various sizes (Simax glass). Photos by A. Dubanský

Pl. XIII

1. Various types of pyrolysis vessels; on the top, vessel with separator for condensed water, liberated from sample in the course of pyrolysis (quartz glass).
2. Gas-chromatographic pipette for dosing of small quantities of gases (Simax glass).
Photos by A. Dubanský

Pl. XIV

Auxiliary high-vacuum aggregate with MacLeod's manometer in current commercial modification (glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou). Photo by A. Dubanský

Pl. XV

Apparatus Argonometr, produced by the glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou (exposition at the Brno fair). Photo by A. Dubanský

Pl. XVI

Apparatus Argonometr, produced by the glass works Kavalier, n.e., Sázava nad Sázavou (exposed at the laboratory instruments exhibition Labex in London).
Photo by A. Dubanský

**Определение микроколичества газов и летучих компонентов каоустобиолитов
в геохимии и горном деле**

Описаны развитые автором с сотрудниками лабораторные меторы и соответствующая аппаратурная техника для определения микроколичества газов и летучих продуктов пиролиза каоустобиолитов, изолированных из минералов и горных пород. Подлинные конструкции пиролизеров, измерительных, напускных и перекачивающих устройств для газов предназначены для целей лабораторного анализа. В комбинации объемного определения и анализов при помощи газовой хроматографии были развиты методы, удобные для определения количества и состава смесей газов в области геохимии, горного дела, геохронологии и др. Работа дополнена фотографиями аппаратур и математической оценкой объемного определения газов в отношении чувствительности и точности метода.

Přeložil A. Kříž